SOCIETÀ NAZIONALE DI SCIENZE LETTERE ED ARTI

IN NAPOLI

RENDICONTO

DELL'ACCADEMIA

DELLE

SCIENZE FISICHE E MATEMATICHE

SERIE IV — VOL. XXVI. — (Anno XCVIII)

gennaio - dicembre 1959

NAPOLI
STABILIMENTO TIPOGRAFICO GUGLIELMO GENOVESE
Pallonetto S. Chiara, 22 - Telef. 322-568
1959

SOCIETÀ NAZIONALE DI SCIENZE LETTERE ED ARTI
IN NAPOLI

RENDICONTO

DELL'ACCADEMIA

DELLE

SCIENZE FISICHE E MATEMATICHE

SERIE IV — VOL. XXVI. — (Anno XCVIII)

gennaio - dicembre 1959

NAPOLI
STABILIMENTO TIPOGRAFICO GUGLIELMO GENOVESE
Pallonetto S. Chiara, 22 - Telef. 322-568
1959

RELAZIONE

SUI LAVORI COMPIUTI

DALL'ACCADEMIA DELLE SCIENZE FISICHE E MATEMATICHE

DURANTE L'ANNO 1958

letta nell'adunanza plenaria del dì 8 febbraio 1959

dal socio segretario GEREMIA D'ERASMO

Poichè la continuata fiducia dei colleghi dall'Accademia di Scienze fisiche e matematiche ha voluto, recentemente, confermare nelle sue mansioni il Segretario che vi parla, tocca ancora una volta a me l'onore di riferirvi brevemente, illustri e cari Consoci, com'è mia gradita consuetudine da quasi trent'anni, sui lavori compiuti dalla nostra Classe nel decorso anno 1958.

La pubblicazione di un nuovo volume del Rendiconto (il XXV della 4ª serie) e l'accoglimento di una nuova memoria per l'inserzione nel volume degli Atti in corso di stampa costituiscono la principale, ma non l'unica dimostrazione della recente attività dell'Accademia, rivolta al progresso delle scienze matematiche, chimiche, biologiche e geo-mineralogiche, sia pure che applicate. Parecchi di questi contributi sono dovuti al continuato attaccamento dei consoci al nostro Sodalizio; altri spettano invece a loro collaboratori o giovani allievi.

Iniziando la nostra schematica rassegna dal settore delle matematiche pure, segnalo anzitutto due note del socio SPAMPINATO, la prima delle quali, *Sulla rappresentazione finita di elementi differenziali dell'S_r complesso,* è destinata a mettere in rilievo l'intervento della teoria delle algebre nei diversi metodi di rappresentazione finita di elementi differenziali, mentre la seconda, *Sull'invariante di Zeuthen-Segre e sulla differenza fra la classe e l'ordine di una superficie algebrica,* dimostra alcune formule per il calcolo della differenza tra la classe e l'ordine di una data superficie algebrica dell'S_3, anche dotata di singolarità ordinarie e straordinarie, ed applica tali formule per il calcolo dell'invariante di Zeuthen-Segre della superficie. Alcune di queste formule si riferiscono a superficie prive di curve multiple, ed altre a superficie dotate anche di curve multiple.

Una nota del dott. Emilio GAGLIARDO riguarda *Un'osservazione sul problema di Dirichlet per un'equazione lineare ellittica del secondo ordine in più variabili indipendenti con condizioni al contorno non omogenee.* Sup-

ponendo che il termine noto appartenga ad L_p $(p>1)$ e che i dati al contorno abbiano derivate seconde in L_p si cercano soluzioni che abbiano derivate seconde in L_p.

Un altro lavoro, dovuto al dott. Giovanni ZACHER, espone *Un'osservazione sui gruppi finiti p-risolubili*, estendendo ai gruppi finiti p-risolubili un teorema di T. Ikuta già noto per i gruppi finiti.

Al prof. Carlo CILIBERTO spetta una nota riguardante *Alcune osservazioni sui problemi di Mayer-Lagrange per gli integrali semplici in forma ordinaria.* In essa l'autore riprende lo studio di un problema di minimo del tipo di Mayer-Lagrange da lui considerato in precedenti ricerche, apportando alla questione nuovi notevoli contributi con i quali nei risultati da lui ottenuti vengono ad inquadrarsi anche alcuni teoremi di L. Tonelli.

Un nuovo contributo ad un problema già largamente trattato dalla scuola italiana ci è stato offerto da uno studioso straniero, il signor C. CORDUNEANU, il quale in una nota *Sopra i problemi ai limiti per alcuni sistemi di equazioni differenziali non lineari* ha trattato di alcuni problemi ai limiti, lineari o non lineari, per qualche classe di sistemi di equazioni differenziali, adoperando il metodo dei punti uniti ad un sistema linearizzato, equivalente al sistema iniziale.

Ad indagini di meccanica razionale si riferisce una nota del dott. Salvatore RIONERO che esamina *Un ulteriore caso di non validità del principio dell'effetto giroscopico,* dimostrando sopra un esempio concreto che il principio dell'effetto giroscopico non è valido se il giroscopio S in esame, che si suppone fissato in un punto O del suo asse giroscopico z ed in rapida rotazione attorno a questo, è soggetto a forze dipendenti dall'orientamento di S attorno a z.

Parecchi lavori riguardano la scienza delle costruzioni. In questo campo di indagini è anzitutto da segnalare una nota del consocio Vincenzo FRANCIOSI, *Osservazioni in tema di stati tensionali piani,* destinata a precisare entro quali limiti è possibile impostare in rigore il problema dell'equilibrio elastico nell'ambito degli stati tensionali piani. — Segue, cronologicamente, una nota dell'ing. Renato SPARACIO sopra *Il cerchio di Mohr del tensore simmetrico del secondo ordine,* nella quale si generalizza la teoria del cerchio di Mohr, ricavandone l'equazione attraverso le componenti di un tensore simmetrico del secondo ordine. — Di più recente presentazione è una nota dell'ing. Eugenio BRUZZESE riguardante *Il problema delle distorsioni nel calcolo a rottura.* In essa l'autore pone in rilievo l'opportunità di introdurre « il fattore di sicurezza per sistemi distorcenti » che, in analogia a quello relativo alle forze, caratterizzi le risorse di una struttura nei riguardi delle distorsioni. Considerata l'impossibilità di tener conto degli effetti di queste ultime, se si applica il calcolo a rottura (sotto l'aspetto del « limit design ») nella forma usuale, si propone un metodo che, senza venir meno ai presupposti del « limit design », renda operante questo procedimento anche in presenza

di distorsioni. — Vengono infine due altre note, rispettivamente dovute al socio corrispondente Elio Giangreco e all'ing. Tullio Renzulli. La prima di esse studia *Le piastre circolari appoggiate in più punti del loro contorno*, richiamandone la trattazione generale ed esaminando in particolare il caso di quella appoggiata su due o tre punti equidistanti, per mettere in rilievo (col sussidio di tabelle, diagrammi ed esempi numerici di casi particolari) come molti altri casi si possano ottenere come combinazione di questi ultimi. La seconda riguarda *Il problema dell'equilibrio elastico in presenza di attrito nei vincoli*: conduce cioè lo studio delle strutture monodimensionali piane (che generalmente possono schematizzarsi come un insieme di travi elastiche vincolate tra loro ed al suolo da incastri, cerniere, bielle e carrelli) nella ipotesi che i vincoli possano risultare non lisci. La presenza dell'attrito impone alcuni accorgimenti per la ricerca delle soluzioni del problema dell'equilibrio elastico, che sono in questo caso infinite e dipendono dalla legge di applicazione dei carichi esterni.

Passando ora al settore delle scienze chimiche, si possono ricordare molteplici contributi, tanto di chimica organica e farmaceutica, quanto di chimica biologica ed industriale.

Il nostro socio corrispondente Rodolfo Nicolaus, in collaborazione con i dottori Achille Vitale e Mario Piattelli, ha potuto, proseguendo lo studio chimico della melanina di seppia, identificare cromatograficamente, fra i prodotti di degradazione con $H_2 O_2$ in ambiente di acido acetico, un nuovo frammento, l'acido 2,3,4,5-pirroltetracarbonico, e ne dà notizia in una nota intitolata *Acido 2,3,4,5-pirroltetracarbonico nell'ossidazione della melanina di seppia.* La dott. Rachele Scarpati in uno scritto sopra l'*Azione del fenilisocianato sul fenilchetene-dimetilacetale e sul chetene-dietilacetale,* ha riferito sui vantaggi offerti dal far reagire con gli isocianati gli acetali dei cheteni invece che i cheteni liberi, ed ha fornito una chiara dimostrazione delle formule dei nuovi prodotti ottenuti, fra cui appare interessante un primo derivato acetalico di un ciclo malonimmidico.

In un lavoro sopra *Gli esteri alifatici dell'acido 5-iodosalicilico in relazione alla loro attività antimicrobica e batteriostatica,* il consocio Mario Covello e il dott. Gaetano Pepe hanno esaminato ventuno esteri dell' acido 5-iodosalicilico, dei quali due soli già noti, da essi preparati mediante adatta revisione di procedimenti già seguìti da altri autori o particolari tecniche più adeguate alle nuove finalità preparative. Tutti questi composti, preparati, purificati e analizzati quantitativamente, sono stati sperimentati per accertarne l'attività antimicrobica, sulla quale si sono ricavate utili conclusioni, che costituiscono una premessa per ulteriori ricerche.

La *Variazione della concentrazione degli acidi ascorbico e deidroascorbico durante la germinazione dei semi di Phaseolus vulgaris* è stata messa in evidenza dalla socia Antonietta Orrù, che insieme con i suoi collaboratori dottori Franco Badolato e Angela Quagliariello ha studiato anche la ri-

partizione di questi acidi tra i cotiledoni ed il complesso radichetta-piumetta, osservando come il valore dell'acido ascorbico totale, ottenuto dalla somma di quelli determinati separatamente sui cotiledoni e sulla radichetta-piumetta, superi quello determinato direttamente sui semi in toto. Per chiarire queste differenze, la nostra consocia, insieme con i dottori Franco Badolato e Teodoro De Leo, ha eseguito altre indagini, che hanno formato l'oggetto di una seconda nota *Sulla concentrazione degli acidi ascorbico e deidroascorbico in poltiglie di semi di Phaseolus vulgaris poste ad incubare*, ed ha potuto dimostrare come in queste poltiglie si abbia un aumento della concentrazione dell'acido ascorbico, nonostante la distruzione per l'80% dell'organizzazione cellulare. Vien messa quindi in evidenza un'interazione tra costituenti cotiledonari ed embrionali, che influenza la determinazione dell'acido ascorbico.

Altre due note di argomento affine sono quelle dei dottori Teodoro De Leo e Lidia Foti sopra *Le attività α- e β-amilolitiche dei semi di Canavalia ensiformis* e sopra *La ripartizione delle attività amilolitiche tra le varie parti del seme e della plantula di Canavalia ensiformis durante la germinazione*. Come dice il titolo, nella prima di queste note sono state determinate le attività della α-amilasi e della β-amilasi nei semi di *Canavalia ensiformis*, mettendole in rapporto ai vari stadi di germinazione e al grado di imbibizione raggiunti dalla plantula; mentre nella seconda è stata esaminata la ripartizione dell'attività amilolitica dei cotiledoni e dei relativi complessi radichetta-piumetta durante varie fasi della germinazione, e fino a otto-nove giorni, mettendo in rilievo, in questi ultimi, l'esistenza di un inibitore dell' α-amilasi.

Ad indagare sperimentalmente come dalle ceneri e dagli altri materiali piroclastici incoerenti, che hanno costituito le classiche pozzolane della zona flegrea, si sia pervenuti a quella roccia compatta che è il notissimo tufo giallo adoperato nelle nostre costruzioni, è diretto un notevole lavoro del prof. Riccardo Sersale dal titolo *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano*: lavoro che conferma con adatta sperimentazione quanto la geologia ammetteva teoricamente sui processi di trasformazione della pozzolana in tufo giallo, e, riproducendo in laboratorio le condizioni più favorevoli per tale trasformazione, apre agli studiosi un vasto campo di indagine, che potrà essere fruttifero di risultati costruttivi. Sottoponendo le pozzolane all'azione dell'acqua a varie pressioni e temperature, ed in presenza di particolari agenti chimici (quali anidride carbonica, cloro, fluoruri, alcali), l'autore ha potuto ottenere un materiale che presenta le caratteristiche del tufo giallo napoletano; di esso ha studiato il vario comportamento termico e chimico; ha esteso le indagini sostituendo le pomici alle pozzolane e variando le condizioni di pressione; ed ha potuto concludere che la trasformazione della pozzolana in tufo giallo è da interpretarsi come un fenomeno di autometamorfismo e non di diagenesi.

Dal campo chimico si giunge così alle indagini geo-mineralogiche propriamente dette, che hanno pure offerto, nel 1958, altri particolari contributi alle nostre pubblicazioni. — È stata infatti accolta dall'Accademia, per l'inserzione nel volume in corso degli Atti, una memoria del collega Antonio Scherillo, la quale tratta della *Stratigrafia della pianura Campana*, esaminando in modo particolare quella dell'agro Aversano, che viene messa in rapporto con quella dei Campi Flegrei. Tale studio consente di tracciare con maggiore precisione la carta geologica della Terra di Lavoro. — Una nota d'interesse cristallografico è quella, inserita nel Rendiconto, del prof. Antonio Parascandola, che descrive alcuni *Cristalli di salgemma con sfaldatura rombododecaedrica* provenienti dal noto giacimento di Lungro. Tale sfaldatura, finora non descritta dagli autori ma teoricamente possibile, data la struttura del salgemma, si manifesta sotto forma di incrinature parallele alle facce del rombododecaedro, è senza dubbio meno facile di quella cubica, ma pur tuttavia non è rara nei cristalli di Lungro e si riscontra anche in cristalli di altre località.

Se queste sono state le principali manifestazioni di attività scientifica della nostra Accademia durante lo scorso anno, non sono mancate altre prove di collaborazione culturale, sia sotto forma di partecipazione a Congressi nazionali ed internazionali o a particolari celebrazioni ed onoranze, sia mediante incremento degli scambi di pubblicazioni con altre Accademie e Società scientifiche di ogni parte del mondo, com'è dimostrato dal costante aumento dell'elenco dei periodici inserito nel nostro Annuario sociale 1959, che ha recentemente visto la luce.

Due gravissime perdite ha dovuto lamentare l'Accademia nel corso dell'anno 1958.

Il 7 febbraio cessava di vivere in Roma, a più di novanta anni, il venerando prof. Luigi Lombardi, che apparteneva alla Sezione di Scienze naturali in qualità di socio corrispondente dal 2 novembre 1912 e di socio ordinario non residente dal 3 giugno 1950. Nato a Dronero nel 1867, laureato in ingegneria a Torino nel 1890 e in filosofia a Zurigo nel 1895, dedicò la sua fervida attività scientifica e didattica all'Elettrotecnica, di cui fu professore straordinario a Torino dal 1897, ordinario a Napoli dal 1901 e a Roma dal 1922. Autore di numerose pubblicazioni su argomenti svariati riguardanti ricerche teoriche e sperimentali, studi tecnici e questioni culturali, pubblicò, fra l'altro, un apprezzato *Corso teorico-pratico di Elettrotecnica*, in due volumi, e un pregevole trattato sui *Principî scientifici di Elettrotecnica*, che ebbe notevole risonanza e parecchie edizioni. Luminoso esempio di instancabile operosità e di costante attaccamento al dovere, lasciò larga eredità di affetti ed universale rimpianto anche per le rare sue doti di cittadino e di educatore.

Rimpianto ugualmente unanime e cordoglio ancora più profondo per la

fulminea e tragica morte ha destato la scomparsa dell'altro nostro collega, prof. Giuseppe Armellini, avvenuta in Roma, nella notte del 15 luglio, in seguito al dolore causatogli da un incendio sviluppatosi nella cupola del suo Osservatorio Astronomico al Monte Mario. Socio corrispondente dal 3 dicembre 1927 e ordinario non residente della Sezione di Scienze matematiche dal 15 novembre 1938, l'insigne studioso ha per un cinquantennio coltivato, con poderosa inesausta attività, tutti i rami della scienza astronomica: dall'Astronomia planetaria alle misure quotidiane del diametro del Sole, che rivelarono l'esistenza di fluttuazioni del diametro fotosferico; dalle numerosissime osservazioni di stelle doppie alla teoria sull'origine delle comete; dallo studio della forma della luna ai validi contributi alla soluzione del problema dei « tre corpi » e dei « due corpi di masse variabili », ricerche che culminarono nelle classiche opere *Trattato di astronomia siderale*, in quattro volumi, tradotto in varie lingue, *Lezioni di meccanica razionale*, *Fondamenti di Astronomia* ecc. Professore nelle Università di Padova, di Pisa, di Torino e quindi di Roma, fu direttore dell'Osservatorio romano, che dal Campidoglio era passato al Collegio Romano ed aveva più tardi trovato definitiva sistemazione sulla cima di Monte Mario.

Degli insigni meriti scientifici e didattici di questi due venerati Consoci, e della loro opera incessante per incrementare gli Istituti affidati alle loro cure, altri dirà con maggiore competenza e con più appropriato e degno linguaggio. A me basta avere rievocato per un istante, con breve e disadorna parola, la figura dei due scienziati e maestri — che molti di noi per lunga consuetudine ebbero carissimi — e mandare oggi alla loro memoria il mesto omaggio del nostro sempre vivo ricordo ed accorato rimpianto.

Per riempire i vuoti e per procurare al Sodalizio novelle energie, che valgano ad incrementare la nostra attività, offrendo alle pubblicazioni accademiche ulteriori argomenti di ricerca, si è proceduto nel giugno scorso alla elezione di altri soci nelle diverse categorie, ricoprendo anche i nuovi posti che una recente modifica dello Statuto, approvata con Decreto Presidenziale del 30 luglio 1957, n. 866, aveva aggiunti a quelli di corrispondenti precedentemente esistenti nelle due Sezioni di Scienze naturali e di Scienze matematiche.

Sono così venuti a far parte della nostra Classe — con votazioni effettuate tutte a voti unanimi — il dì 7 giugno scorso, i seguenti colleghi, ai quali mandiamo il nostro cordiale saluto e l'augurio di lungo e fecondo lavoro: a) *nella Sezione della Scienze Naturali*: 1) prof. Ettore Onorato, ordinario di Mineralogia nell'Università di Roma, socio ordinario non residente; 2) prof. Francesco Penta, ordinario di Geologia applicata nella Facoltà d'Ingegneria di Roma, socio corrispondente; 3) prof. Baldassarre De Lerma, ordinario di Zoologia nell'Ateneo di Bari, socio corrispondente; 4) prof. Rodolfo Nicolaus, straordinario di Chimica organica nell'Università di Napoli, socio corrispondente; b) *nella Sezione delle Scienze Matematiche*: 1) prof. Vin-

cenzo FRANCIOSI, ordinario di Scienza delle Costruzioni nella nostra Facoltà d'Ingegneria (e già socio corrispondente), socio ordinario residente; 2) prof. Tito NICOLINI, straordinario di Astronomia e direttore dell'Osservatorio di Capodimonte, socio corrispondente; 3) prof. Donato GRECO, straordinario di Analisi matematica nell'Università di Bari, socio corrispondente; 4) prof. Elio GIANGRECO, ordinario di Costruzioni in legno, ferro e cemento armato nella Facoltà d'Ingegneria di Napoli, socio corrispondente.

Prima di chiudere la mia succinta relazione annuale, mi incombe ancora l'obbligo di ricordare che si è provveduto alle nomine prescritte dallo Statuto sociale, chiamando all'ufficio di vice-presidente dell'Accademia per l'anno 1959 il consocio Mario SALFI e riconfermando all'ufficio di segretario per il triennio 1959-1961 il consocio Geremia D'ERASMO.

È stato giudicato il concorso al premio biennale accademico 1957-1958 sul tema « Studi e ricerche sulla cinetica chimica » ritenendo pienamente meritevole del premio di L. 50.000 l'unico lavoro dattiloscritto presentato al concorso e contrassegnato dal motto « *Altam supra volat ardea nubem* ». In conformità delle norme che regolano detto concorso, il signor Presidente Generale procederà ora all'apertura della busta suggellata contenente il nome dell'autore ed alla proclamazione del vincitore [1]).

Quale tema del nuovo concorso per il biennio 1959-1960 l'Accademia ha fissato il seguente: « Ricerche sulle anomalie delle strutture cristalline mediante i raggi X ». Le relative condizioni sono pubblicate nel Rendiconto ed anche nell'Annuario della Società.

RIASSUNTO. — Si dà brevemente notizia dell'attività svolta dall'Accademia di Scienze fisiche e matematiche di Napoli durante l'anno 1958, tanto con la pubblicazione di un nuovo volume del Rendiconto — che accoglie lavori di matematiche pure, di meccanica razionale, di scienza delle costruzioni, di chimica organica e farmaceutica, di chimica biologica ed industriale, di geologia e mineralogia — quanto con altre manifestazioni culturali, quali la partecipazione a congressi, celebrazioni ed onoranze varie e la istituzione di nuovi cambi con altre consorelle Accademie e Società scientifiche. Si riferisce infine sull'assegnazione di premi accademici e sulle variazioni avvenute nella compagine sociale, ricordando la scomparsa di apprezzati e benemeriti colleghi e la nomina di nuovi soci nelle varie categorie.

SUMMARY. — An outline on the work of the Academy of physics and mathematics Sciences during the year 1958, strictly related as to the publication of a new volume of the Report — which includes papers concerning pure mathematics, theoretical mechanics, construction theory, organic and pharmaceutical chemistry, biological and industrial che-

---

[1]) Aperta — secondo le norme del Regolamento di detto premio — la busta suggellata contenente la scheda col nome dell'autore, nell'adunanza plenaria del dì 8 Febbraio 1959, è risultata autrice del lavoro premiato la prof. Liliana JANNELLI, dell'Istituto di Chimica fisica dell'Università di Napoli.

mistry, geology and mineralogy — as well as to other manifestations like the partaking to Symposiums, celebrations and different ceremony, appointment of new exchanges with other Academy and scientific Society, belonging to the same order, has been shortly drawn.

An account on the assignation of some academic premium and on the mutations that have befallen in the social structure has been also reported. The decease of appreciated and worthy colleagues has been reminded, too, followed by the nomination of new members in the different classes.

CONCORSO AL PREMIO BIENNALE ACCADEMICO DELL'ACCADEMIA DI SCIENZE FISICHE E MATEMATICHE PER GLI ANNI 1959-1960

L'Accademia delle Scienze fisiche e matematiche della Società Nazionale di Scienze, Lettere ed Arti in Napoli bandisce il concorso al premio biennale accademico per gli anni 1959-1960.

Il premio, di L. 50.000, sarà assegnato all'autore della migliore memoria sul tema: « *Ricerche sulle anomalie delle strutture cristalline mediante i raggi X* ».

Al concorso possono partecipare soltanto i cittadini italiani, esclusi i soci della Società Nazionale di Scienze, Lettere ed Arti in Napoli.

Le memorie devono essere scritte in lingua italiana e pervenire alla Segreteria dell'Accademia delle Scienze fisiche e matematiche di Napoli, nella sede di questa (via Mezzocannone, 8), entro le ore 12 del dì 31 ottobre 1960.

Ciascuna memoria non porterà il nome dell'autore, ma sarà distinta con un motto, il quale dovrà essere ripetuto sopra una busta suggellata, che conterrà la scheda recante il nome dell'autore.

Le buste della memoria premiata e di quelle che avranno ottenuto l'*accessit* saranno aperte nell'adunanza plenaria del gennaio 1961 della Società Nazionale di Scienze, Lettere ed Arti in Napoli.

Tutte le memorie presentate al concorso saranno conservate nell'archivio dell'Accademia banditrice.

Napoli, 1° gennaio 1959.

Il Segretario
GEREMIA D'ERASMO

Il Presidente
VITTORIO NOBILE

Su un problema di calcolo che concerne le vibrazioni molecolari

Nota (*) *del socio ordinario* **Mauro Picone**

(Adunanza del dì 3 gennaio 1959)

Francesco Giordani ha chiesto, circa un anno fa, all'Istituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo, la risoluzione di un difficile problema di calcolo — che compete alle vibrazioni molecolari della formamide e della deuteroformamide — al quale problema può darsi il seguente enunciato generale.

Gli elementi di due matrici a *e* b, *quadrate e simmetriche, dello stesso ordine* n, *sono assegnate funzioni reali di* r *variabili reali* $x_1, x_2, \ldots, x_r$, *la variabile* x_k *essendo astretta a non uscire dall' intervallo aperto* (α_k, β_k). *Sono altresì assegnati* 2n *numeri reali* $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n, \mu_1, \mu_2, \ldots \mu_n$, *e si richiede la determinazione delle variabili* $x_1, x_2, \ldots, x_r$, *in modo che la matrice* a *abbia i numeri caratteristici* $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n$, *e la* b *i numeri caratteristici* $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n$.

Indicata con e la matrice unità d'ordine n, cioè la matrice di ordine n che ha nulli tutti gli elementi, eccettuati quelli della diagonale principale, tutti eguali ad uno, posto

$$\left.\begin{aligned}\varphi_h(x_1, x_2, \ldots, x_r) &= \det\,[a(x_1, x_2, \ldots, x_r) - \lambda_h e],\\ \psi_h(x_1, x_2, \ldots, x_r) &= \det\,[b(x_1, x_2, \ldots, x_r) - \mu_h e],\end{aligned}\right\}\ (h = 1,2, \ldots n)$$

il problema enunciato consiste nella risoluzione del sistema di $2n$ equazioni:

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned}\varphi_h(x_1, x_2, \ldots, x_r) &= 0,\\ \psi_h(x_1, x_2, \ldots, x_r) &= 0,\end{aligned}\right.\qquad (h = 1,2, \ldots, n),$$

nelle r incognite reali $x_1, x_2, \ldots, x_r$, l'incognita x_k dovendo ricercarsi nell'intervallo aperto (α_k, β_k).

Nel particolare problema di Giordani, n ha il valore 6 ed r il valore 11. Esso consiste, dunque, nella risoluzione di un sistema di 12 equazioni in 11 incognite. Il problema può non aver soluzione dal punto di vista matematico, ma può ben averla, e del tutto soddisfacente, per la ricerca sperimentale che l'ha suscitato, poichè può per essa bastare la determinazione

*) Redatta nell'Istituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo.

di valori delle x_k, negli intervalli aperti (α_k, β_k), in modo che i valori assunti dalle φ_h e ψ_h, per questi valori delle x_k, siano, ciascuno, al di sotto delle massime variazioni che possono subire le φ_h e ψ_h medesime, al variare delle x_k in intervalli le cui ampiezze siano inapprezzabili con gli strumenti di misura a disposizione.

Viste così le cose, il problema considerato può, vantaggiosamente, enunciarsi al modo seguente.

Posto

$$(2)\quad f(x_1, x_2, \ldots, x_r) = \sum_{h=1}^{n} p_h \varphi^2_h(x_1, x_2, \ldots, x_r) + \sum_{h=1}^{n} q_h \psi^2_h(x_1, x_2, \ldots, x_r),$$

ove p_h *e* q_h *designano quantità positive arbitrariamente fissate, ricercare i valori delle* x_k, *ciascuno nell'intervallo aperto* (α_k, β_k), *in modo che la funzione* $f(x_1, x_2, \ldots, x_r)$ ***abbia il minimo valore.***

È evidente l'ufficio di *pesi* riservato alle costanti p_h e q_h.

Siano $x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \ldots, x_r^{(0)}$ i valori delle $x_1, x_2, \ldots, x_r$, essendo $\alpha_k < x_k^{(0)} < \beta_k$, per i quali $f(x_1, x_2, \ldots, x_r)$ è minima. Si risolvano, il che è ben facile, le equazioni secolari, nelle incognite ξ e η,

$$(3)\qquad \det\,[a(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \ldots, x_r^{(0)}) - \xi e] = 0\,,$$

$$(4)\qquad \det\,[b(x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \ldots, x_r^{(0)}) - \eta e] = 0\,;$$

Se le radici $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n$ della (3) e le radici $\eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_n$ della (4) sono da considerarsi, dal punto sperimentale, rispettivamente eguali alle $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n$ e $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n$, il problema è risolto. Diversamente, colla collaborazione dello sperimentatore, si procederà ad un'altra scelta dei pesi p_h e q_h e si ripeterà il calcolo del minimo della $f(x_1, x_2, \ldots, x_r)$.

Vediamo, dunque che il problema di Giordani si riconduce a quello della ricerca del minimo della funzione reale $f(x_1, x_2, \ldots, x_r)$, delle r variabili reali $x_1, x_2, \ldots, x_r$, nel campo dello spazio a r dimensioni, luogo dei punti x di coordinate $x_1, x_2, \ldots, x_r$, per i quali si abbia

$$\alpha_k < x_k < \beta_k \quad (k = 1, 2, \ldots r)\,.$$

Ma ovviamente, ciò vale in generale. Assegnate s funzioni reali

$$F_1(x_1, x_2, \ldots, x_r)\,,\ F_2(x_1, x_2, \ldots, x_r), \ldots, F_s(x_1, x_2, \ldots x_r)$$

delle r variabili reali $x_1, x_2, \ldots, x_r$, la ricerca, in un campo A dello spazio ad r dimensioni, di soluzioni del sistema di s equazioni

$$F_h(x_1, x_2, \ldots, x_r) = 0 \qquad (h = 1, 2, \ldots, s) \,, \tag{5}$$

può sempre ricondursi ad una ricerca di minimo, al modo seguente. Sia $\Phi(u_1, u_2, \ldots, u_s)$ una funzione, scelta ad arbitrio, definita nello spazio di tutte le s.ple di numeri reali $u_1, u_2, \ldots, u_s$, per la quale si abbia

$$\Phi(u_1, u_2, \ldots, u_s) > 0 \,, \text{ per } |u_1| + |u_2| + \ldots + |u_s| > 0 \,,$$

$$\Phi(0, 0, \ldots, 0) = 0 \,,$$

le soluzioni, nel campo A, del sistema di equazioni (5), devono ricercarsi fra le r.ple $(x_1, x_2, \ldots, x_r)$, coordinate di punti x del campo A che rendono ivi minima la funzione

Ho l'onore di comunicare all'Accademia un metodo per tale ricerca, che, pur derivando da un'idea molto semplice, non mi consta che sia stato fino ad ora impiegato in tutta generalità e che, applicato nell'Istituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo, al problema di GIORDANI, ha consentito di pervenire alla sua soluzione.

Si fissi, a piacere, un punto $x^{(0)}$, di coordinate $x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \ldots, x_r^{(0)}$, del campo A e, supposta la funzione $f(x_1, x_2, \ldots, x_r)$ continua in A con le sue derivate parziali prime e seconde si integri il sistema di equazioni differenziali:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dx_h}{dt} &= -f_h(x_1, x_2, \ldots, x_r) \,, \\ x_h^{(0)} &= x_h^{(0)} \,, \end{aligned} \right. \qquad (h = 1, 2 \ldots, r) \tag{6}$$

ove si è designata con f_h la componente h^{ma} del gradiente della f, posto cioè $f_h = \partial f/\partial x_h$, mantenendo la variabile t nell'intervallo $(0, \infty)$.

Se grad $f(x^{(0)}) = 0$, la soluzione del sistema (6) è data dalla costante $x^{(0)}$. Se grad $f(x^{(0)}) \neq 0$, in un certo intervallo (0, T) dell'asse t, esiste una soluzione

$$x = x(t) \, [x_1 = x_1(t), x_2 = x_2(t), \ldots, x_r = x_r(t)] \,,$$

del sistema (6), e si ha sempre, in (0, T),

$$\frac{d}{dt} f[(x_1(t), x_2(t), \ldots, x_r(t)] = \frac{d}{dt} f[x(t)] = -\sum \left(\frac{\partial f}{\partial x_h}\right)^2 =$$
$$= - \,|\text{grad} f \; x(t)]|^2 < 0 \,,$$

da cui

$$f[x(T)] < f[x(0)] = f(x^{(0)}) \,.$$

Mediante, dunque, l'integrazione del sistema (6) si perviene ad un punto $x(T)$ di A, nel quale la $f(x)$ assume un valore minore di quello che ha nel punto iniziale $x^{(o)}$ e sussiste il teorema:

Sia c *una costante, minore dell'estremo superiore e maggiore dell'estremo inferiore della* f(x) *in* A *e sia limitato il dominio* D(c), *interno ad* A, *i cui punti interni sono tutti e soli i punti di* A *per cui riesce* $f(x) < c$. *Fissato, comunque, un punto* $x^{(o)}$, *interno a* D(c), *essendo* $\text{grad}\, f(x^{(o)}) \neq 0$, *se, nel dominio* $D[f(x^{(o)})]$ *vi è un unico punto di minimo* $x^{(m)}$ *della* f(x) *ed è sempre* $\text{grad}\, f(x) \neq 0$, *per* $x \neq x^{(m)}$, *allora, il dominio* $D[f(x^{(o)})]$ *è connesso ed esiste, nell'intervallo* $(0, \infty)$ *dell'asse* t, *la soluzione* $x = x(t)$ *del sistema* (6), *avendosi*:

$$\lim_{t \to \infty} x(t) = x^{(m)}, \tag{7}$$

e quindi

$$\lim_{t \to \infty} f[x(t)] = f(x^{(m)}). \tag{8}$$

Di più, come ha dimostrato il Sig. Wolf Gross, mio collaboratore all'I.N.A.C., *se la forma quadratica*

$$\sum_{h=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} f_{hk}(x^{(m)})\, \xi_h\, \xi_k$$

dove si è designata con f_{hk} *la derivata* $\partial^2/\partial x_h \partial x_k$, *è definita positiva, la lunghezza dell'arco della curva* $x = x(t)$, *con l'origine nel punto* $x^{(o)}$, *tende ad un limite finito al tendere di* t *all'infinito.*

Questo teorema autorizza, a mio avviso, a richiedere, con l'impiego delle eguaglianze (7) ed (8), all'integrazione numerica del sistema (6), la ricerca del minimo della funzione $f(x)$ nel campo A.

L'integrazione numerica di un sistema di equazioni differenziali ordinarie, di forma normale, quale è il sistema (6), è oggigiorno, con l'impiego delle moderne calcolatrici elettroniche, del tutto automatico e di sicuro controllo, fino al punto da rappresentare in un istituto di calcolo degno di rispetto un compito di ordinaria amministrazione.

E per tale motivo, al metodo esposto per il calcolo degli estremi di una funzione e della soluzione di un sistema di equazioni, si può ben dare l'attributo di *automatico*.

Riassunto. — Si considera e se ne propone l'impiego, in tutta generalità, un metodo per il calcolo automatico degli estremi di una funzione reale o della soluzione di un'equazione vettoriale, suggerito da un problema che concerne le vibrazioni molecolari.

Summary. — An absolutely general method for the automatic computation of the bounds of a real function or of the solution of a vectorial equation is considered and proposed for application. The method was suggested by a problem concerning molecular vibrations.

Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale

Nota I. — Herschelite da vetro ricavato attraverso la fusione di roccia eminentemente sanidinica

Nota del prof. **Riccardo Sersale**, *presentata dal socio ord.* **G. Malquori**

(Adunanza del dì 3 gennaio 1959)

In una nota precedente, pubblicata in questo Rendiconto [1]), è stato da noi posto in luce come sia possibile realizzare la zeolitizzazione della frazione vetrosa delle pomici e delle pozzolane flegree, alcalitrachitiche.

Sono state indicate altresì le condizioni sperimentali più adatte onde conseguire tale risultato.

Successivamente abbiamo voluto estendere la sperimentazione prendendo in esame il comportamento di materiali vetrosi diversi da quelli su rammentati, e qui di seguito riferiamo intorno alla zeolitizzazione di un vetro ricavato per fusione, e successiva tempra, di una roccia costituita prevalentemente da sanidino.

Si tratta di un campione del cosidetto « cinerazzo », materiale polverulento, incoerente, che si rinviene sovente nella pianura campana fra i tre sistemi vulcanici: Somma-Vesuvio, Roccamonfina e Campi Flegrei. È adoperato talvolta come materiale da costruzione al posto della pozzolana, però erroneamente, in quanto esso è costituito quasi esclusivamente da sanidino cristallino (tav. I, A), ed è pertanto privo del tutto di proprietà pozzolaniche.

Siamo partiti da questo materiale invece di preparare direttamente un vetro sintetico di composizione del tutto simile, essenzialmente perchè il « cinerazzo » è risultato facilmente e prontamente fusibile, di guisa che si è potuta ridurre al minimo la perdita di alcali per volatilizzazione, la quale, già al disotto dei 1000°, è sensibile e cresce con l'aumentare della temperatura e della durata del trattamento termico.

Il « cinerazzo » in questione, contenuto in ampio crogiolo di platino, è stato rapidamente portato alla temperatura di fusione a mezzo di un capace forno elettrico a resistenza di kriptolo. A fusione avvenuta si è temprato il magma per immersione del crogiolo in acqua fredda, e di poi, la fusione rapida e la successiva tempra sono state ripetute fino a che, sia al micro-

---

1) R. Sersale. *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXV, pp. 181-207. Napoli, 1958.

scopio, sia ai raggi X, non è scomparsa del tutto la materia cristallina (ortoclasio).

La composizione del « cinerazzo » e quella del vetro da esso ricavato sono indicate qui di seguito:

TABELLA 1.

(Percentuale sul secco a 105°C)

	Cinerazzo di Francolise	Vetro ottenuto per fusione e tempra dello stesso cinerazzo
SiO_2	60,61	61,05
Al_2O_3 $(+TiO_2+Mn_3O_4)$	20,10	19,99
Fe_2O_3	2,16	1,27
FeO	1,03	2,43
MgO	0,17	0,20
CaO	2,00	2,85
Na_2O	6,20	4,74
K_2O	7,35	7,12
H_2O+	0,76	ass.
	100,38	99,65
Residuo insolubile all'attacco acidò-basico	80,44	61,50

Si noti che le ripetute fusioni rapide del materiale di partenza non hanno alterato notevolmente la sua composizione.

Anche il titolo degli alcali ha variato di poco.

Il residuo insolubile all'attacco acido-basico, indicato in tabella, è stato ottenuto seguendo le modalità prescritte dalle Norme vigenti per l'accettazione dei materiali pozzolanici. L'alto valore del residuo insolubile che compete al vetro dipende dal fatto che l'attacco secondo le su ricordate modalità è insufficiente a provocare la totale solubilizzazione del vetro medesimo.

Tuttavia ripetendo più volte il su detto attacco si è osservato che il residuo scende progressivamente a valori trascurabili.

Si noti, dalla composizione chimica su riportata, che conforme alla na-

tura sanidinica del « cinerazzo », il rapporto molecolare: $R_1^{\cdot\cdot}, R_2^{\cdot}) O/Al_2O_3$ fra le basi mono e bivalenti e l'allumina, è assai prossimo all'unità, e si tenga presente che il rapporto $R_1^{\cdot\cdot}, R_2^{\cdot}) O/Al_2O_3 = 1$ caratterizza appunto il gruppo delle zeoliti [2]).

Il vetro ottenuto nella maniera su indicata è stato saggiato secondo la tecnica descritta nella nota precedente. Esso è stato cioè sottoposto al trattamento idrotermale per 30 ÷ 35 ore in presenza di soluzione di KOH al-

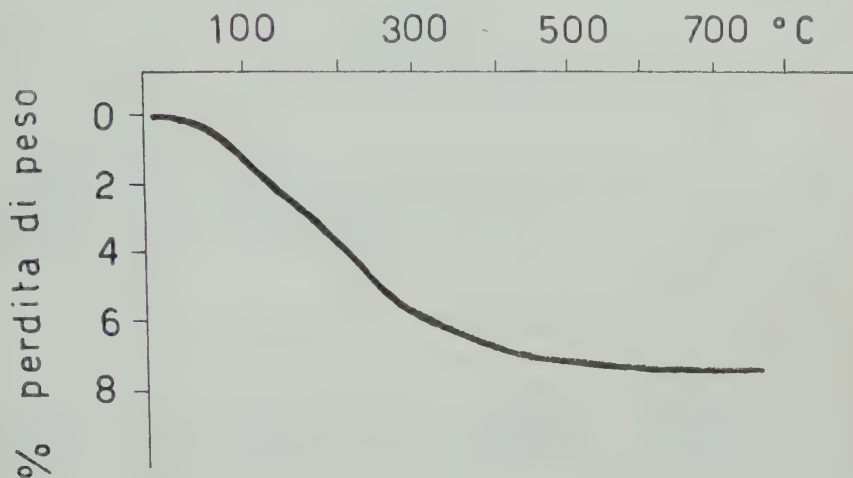



Fig. 1. — Diagramma perdita di peso/temperatura.

l'1 %, alla temperatura di circa 235° C ed alla pressione di circa 30 kg/cm².

Lo spettro di raggi X del prodotto finale è simile a quello dell'herschelite (tav. I, B).

Ed allo spettro corrispondono le altre caratteristiche peculiari del comportamento zeolitico.

L'acqua legata stabilmente (stabile a 105°) vi è contenuta in discreta percentuale (tab. 2) e la curva di disidratazione termica (curva termo-ponderale) è del tutto regolare (fig. 1).

---

[2]) M. H. Hey. *The nature and relations of the zeolites.* Trans. Brit. Cer. Soc., **36**, 84 (1937).

TABELLA 2.

(Percentuale sul secco a 105°C)

	Vetro dopo zeolitizzazione
SiO_2	55,37
Al_2O_3 $(+TiO_2+Mn_3O_4)$	18,95
Fe_2O_3	1,30
FeO	1,70
MgO	0,24
CaO	2.19
Na_2O	3,97
K_2O	8,36
H_2O+	7,77
	99,85

La reattività chimica espressa come sensibilità alla demolizione per opera dell'attacco acido-basico è notevolissima e, come è noto, simile comportamento è caratteristico delle zeoliti [3]).

Qui di seguito (tab. 3) riportiamo i valori del residuo insolubile ottenuti attaccando, in condizioni similari, il vetro di partenza e il prodotto finale, zeolitizzato, ricavato mediante il su descritto trattamento idrotermale.

Si osservi che la reattività del complesso zeolitico è nettamente superiore a quella del vetro.

TABELLA 3.

(Percentuale sul secco a 105°C)

	Acqua stabilmente legata	Residuo insolubile all'attacco acido-basico *)
Vetro di partenza	assente	70,36
Vetro zeolitizzato per trattamento idrotermale a t° = ∽ 235; P = ∽ 30 kg/cm², con soluzione di KOH all'1%.	7,77	25,84

*) Si è eseguito un attacco acido-basico assai più blando di quello prescritto dalle Norme ed applicato per le determinazioni in tab. 1. Qui l'acido cloridrico è all'1,5%; la potassa al 5%.

[3]) W. EITEL. *The Physical Chemistry of the Silicates.* Chicago, 1954, pag. 994.

Anche l'esame della capacità di scambio basico conferma la natura zeo litica del prodotto ricavato dal trattamento idrotermale del vetro in questione.

Codesta attitudine l'abbiamo valutata quantitativamente solo per l'am-

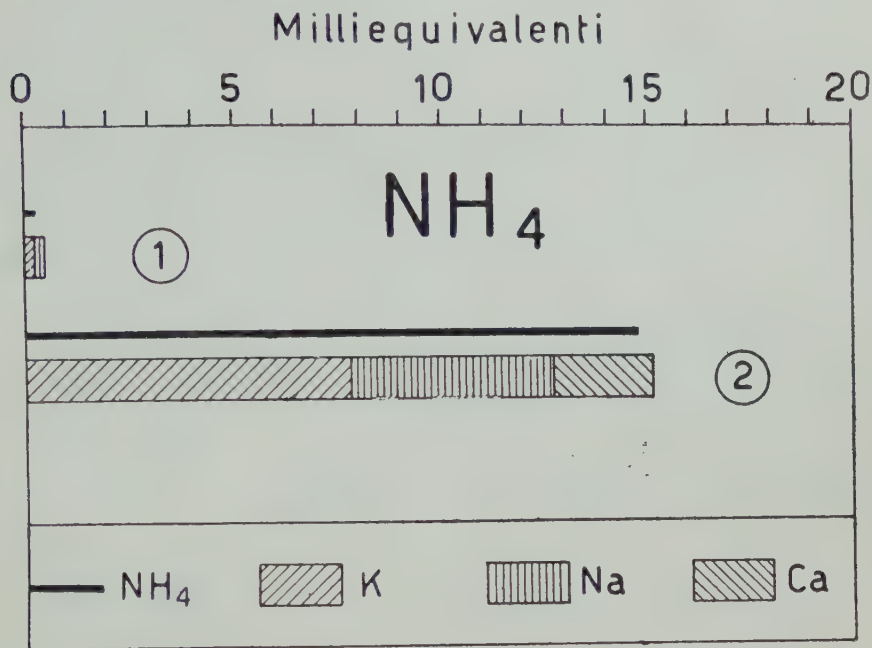



Fig. 2. — Rappresentazione dei risultati dello scambio basico in tabella 4.

monio (fig. 2 e tab. 4), ma qualitativamente ne abbiamo accertato l'esistenza anche per gli ioni: Ag^{+}, Ba^{++} e Cu^{++}.

TABELLA 4.

Capacità di scambio basico con soluzione di *cloruro ammonico* (N/10 circa)

Materiale di partenza	Milliequivalenti di NH_4 rimossi dalla soluzione	Milliequivalenti passati nella soluzione			Totale milliequivalenti scambiati
		K	Na	Ca	
(1) Vetro ottenuto per fusione e tempra del « cinerazzo ».	0,39	0,30	0,13	0,10	0,53
(2) Lo stesso, dopo trattamento idrotermale a ∽ 235° C, ∽ 30 kg/cm², con soluz. di KOH all'1%.	14,80	7,80	4,90	2,40	15,10

Con i numeri che compaiono tra parentesi in questa tabella, si individua la corrispondente rappresentazione dell'esperienza in fig. 2.

A questo punto richiamiamo l'attenzione sulla evoluzione del ferro nel processo idrotermale di zeolitizzazione.

A seguito della fusione del « cinerazzo » in forno ad atmosfera riducente, nel vetro finale il ferro è presente per la più gran parte in forma ferrosa.

Si è osservato che dopo trattamento idrotermale il titolo di ferro ferroso scende notevolmente ed il materiale acquista un colore giallastro, che denota l'avvenuta ossidazione.

Ferma restando la concentrazione della soluzione alcalina di contatto (KOH 1%) si sono salite: temperatura e pressione, portandoci su temperature di circa 330°C e su pressioni di circa 120 kg/cm^2.

Il materiale ricavato dal vetro a mezzo di questo nuovo trattamento idrotermale è assai diverso dal precedente, prevalentemente zeolitico.

Il contenuto di acqua stabilmente legata scende di molto, mentre si innalza il valore del residuo insolubile all'attacco acido-basico.

TABELLA 5.

(Percentuale sul secco a 105°C)

	Acqua stabilmente legata	Residuo insolubile all'attacco acido-basico *)
Vetro zeolitizzato (cfr. tab. 3)	7,77	25,84
Vetro feldspatizzato per trattamento idrotermale a t° = ∽330; P = ∽120 kg/cm^2, con soluz. di KOH all'1%.	2,75	62,43

*) Con le modalità di cui alla tabella 3.

Lo spettrogramma di raggi X (tav. II, C) non è più lo spettrogramma dell'herschelite, bensì un nuovo spettro di righe, identico, però, a quello già osservato per il prodotto ottenuto trattando nelle stesse condizioni la pozzolana flegrea, alcalitrachitica *) e la cabasite.

La scomparsa dei caratteri zeolitici si manifesta altresì attraverso la perdita delle proprietà di scambio basico.

Se oltre a salire: temperatura e pressione si sale anche la concentra-

*) Come è stato indicato nella memoria precedente pubblicata in questo Rendiconto (R. Sersale, *l.c.*), ci ripromettiamo di definire ed attribuire, in seguito, lo spettrogramma di cui alla tav. II, C.

zione dell'alcali nella soluzione di contatto, portandosi da circa l'1% a circa il 3% di KOH, il mutamento della fisionomia del materiale risultante dal trattamento idrotermale del vetro di partenza, si chiarisce e la feldspatizzazione ad ortoclasio diviene evidente (tav. II, D).

Nella tav. II, D, sono riportati gli spettrogrammi dei prodotti ricavati dal trattamento idrotermale a pressione di ∽ 200 kg/cm^2 ed alla temperatura di circa 375°C ed in presenza di soluzione di KOH al 3%.

Si noti la feldspatizzazione ad ortoclasio delle due zeoliti: cabasite ed herschelite, sottoposte al trattamento idrotermale su descritto.

Napoli, Istituto di Chimica industriale dell'Università, Dicembre 1958.

Riassunto. — Partendo da « cinerazzo », essenzialmente sanidinico, si è ricavato, per fusione e successiva tempra, un vetro omogeneo che sottoposto a trattamento idrotermale in presenza di soluzione di KOH all'1 %, a temperatura e pressione moderate, si zeolitizza trasformandosi in *herschelite*.

Aumentando la temperatura e la pressione, l'alterazione del vetro volge verso la feldspatizzazione e se contemporaneamente si sale la concentrazione dell'alcali della soluzione di contatto, si ottiene ortoclasio.

Summary. — The effect of an hydrothermal treatment on a glassy substance, obtained by melting and granulating a « cinerazzo » which essentially consists of sanidine, has been studied by the author.

Operating at moderated temperature and pressure, in presence of 1% KOH solution, a zeolite: the *herschelite* has been obtained.

At more high temperature and pressure, the reaction turns to feldspars formation and increasing the concentration of KOH solution, too, orthoclase has been obtained.

SPIEGAZIONE DELLE TAVOLE: I e II.

Tav. I (A)

a) « Cinerazzo » di Francolise.

b) « Cinerazzo » di Carinaro (Aversa).

c) Ortoclasio.

Tav. I (B)

d) Vetro zeolitizzato per trattamento idrotermale a $p = \sim 30$ kg/cm^2; $t = \sim 235°$, per 30 ore, in presenza di soluzione di KOH all'1%.

e) Herschelite di Aci Castello (Catania).

Tav. II (C)

f) Vetro sottoposto a trattamento idrotermale a $p = \sim 120$ kg/cm^2; $t = 330°$, per 30 ore, in presenza di soluzione di KOH all'1%.

g) Pozzolana flegrea sottoposta al medesimo trattamento di cui sopra.

h) Tufo giallo napoletano sottoposto a trattamento idrotermale a $p = \sim 120$ kg/cm^2; $t = \sim 330°$, per 30 ore, in presenza di acqua distillata.

i) Cabasite di Rubendörfel, presso Leitmeritz (Boemia), sottoposta al medesimo trattamento del tufo giallo. [cfr. *h)*].

Tav. II (D)

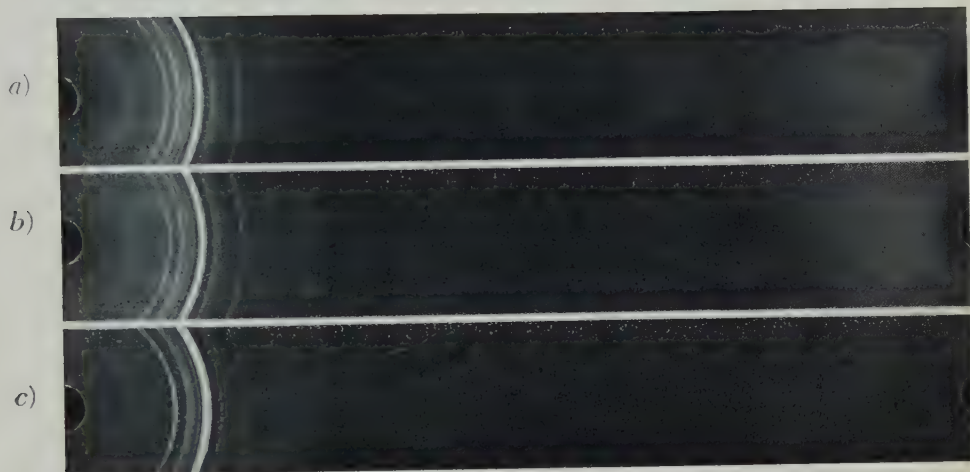
l) Ortoclasio.

m) Vetro feldspatizzato per trattamento idrotermale a $p = \sim 200$ kg/cm^2; $t = \sim 375°$, per 30 ore, in presenza di soluzione di KOH al 3%.

n) Cabasite di Rubendörfel, sottoposta al medesimo trattamento di feldspatizzazione di cui sopra.

o) Herschelite di Aci Castello, sottoposta al medesimo trattamento di feldspatizzazione di cui sopra.

A)

B)

Diam camera mm. 114,59.
Rad. Cu K

La *Withania somnifera* Dun *

Nota I. - Frazionamento cromatografico dei costituenti basici

Nota del socio corr. **Mario Covello**
e dei dott. **Giuseppe Romano** *e* **Eugenio Piscopo**

(Adunanza del dì 3 gennaio 1959)

INTRODUZIONE.

Proseguendo ed ampliando ricerche di carattere fitochimico già da vari anni iniziate da uno di noi sulle piante medicinali coltivate od acclimatate presso la Stazione Sperimentale per le Piante Officinali annessa allo Orto Botanico dell'Università di Napoli, abbiamo creduto interessante rivolgere la nostra attenzione su di una solanacea il cui studio chimico e farmacologico non appare sufficientemente sviluppato.

È questa la *Withania somnifera* Dun., della quale, in questi ultimi anni, è stata iniziata una cultura sperimentale presso la suddetta Stazione. Si tratta di una pianta legnosa, con rami cilindrici, un pò rugosi, con foglie alterne, ovate ed ovato-lanceolate. Presenta fiori piccoli agglomerati da quattro a sei o più; il frutto è una bacca piccola (6-7 mm di diametro), sferica, lucida, di colore rosso, contenente molti semi, quasi reniformi, compressi, lievemente foveolati. I rami e le foglie presentano un fitto tomento formato da peli biancastri, stellato-ramosi. Per informazioni più dettagliate sui caratteri botanici rimandiamo ai lavori specifici [1-6].

Questa solanacea è molto diffusa in tutta la regione mediterranea; in Italia la si ritrova abbondante in Sicilia [5]. È presente anche nel Sud Africa [4] ed in India, anzi, secondo il PLANCHON [1], questa pianta sarebbe originaria dell'Asia; il REUTTER [2], peraltro, ritiene che essa sia originaria della Francia.

È interessante notare che questa solanacea è stata impiegata nella medicina popolare, in quanto le si attribuiscono virtù medicamentose [3]. Gli autori che se ne sono occupati, sia in ricerche di carattere botanico che di carattere chimico riportano, infatti, informazioni ottenute con detta droga. Riportiamo, a titolo informativo, talune delle citazioni che si rilevano dalla letteratura.

---

*) Lavoro eseguito con il contributo del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

Il Planchon (loc. cit.) asserisce che le radici sono state impiegate in India nella cura del reumatismo, mentre le foglie sarebbero state utilizzate perchè ritenute dotate di azione febbrifuga. I frutti, poi, avrebbero azione diuretica. Sempre secondo questo autore, sia le radici che le foglie avrebbero azione narcotica.

Secondo altre fonti [2-7], viene attribuita a questa pianta azione sedativa ed ipnotica.

Pitini [5] riferisce che le decozioni delle foglie sono state impiegate nella cura delle coliche da calcolosi renale. Questo autore riporta i risultati di prove farmacologiche (esperienze sul cane) ed afferma che l'estratto acquoso della pianta dà luogo ad una lieve azione soporifera. Questi risultati, peraltro, sono in contrasto con quelli ottenuti da Dale e Laidlaw [8], i quali non hanno notato sintomi di narcosi od altri effetti ben definiti (esperienze sul cane).

In verità, il divario di impiego e la genericità delle informazioni farmacologiche non consentono di trarre conclusioni precise circa la presenza e la natura dei principi attivi.

I frequenti accenni all'azione sedativa ed ipnotica, unitamente alla considerazione che la pianta in oggetto è una solanacea, hanno tuttavia indotto a pensare che il principio attivo od i principi attivi eventualmente contenutivi fossero di natura alcaloidea.

Infatti, fin dal 1886, Trèbut [7] (e non Trehnt, come erroneamente riferisce il Guareschi [9]) ne attribuiva la azione sedativa ed ipnotica alla presenza di un alcaloide che denominò *somniferina*, senza, peraltro, riportarne nè la formula nè lo stato fisico od altre caratteristiche.

Ricerche chimiche più accurate vennero eseguite da Power e Salway [8] i quali, operando sulla droga proveniente dal Sud Africa (18,37 Kg. di radice e 6,97 Kg. di foglie essiccate e rami), isolarono dalle radici una sostanza gommosa (circa 1,5 g.), di natura alcaloidea, dalla quale per idrolisi ottennero una base cristallina, di formula bruta $C_{12}H_{16}N_2$, il cui cloridrato, cristallizzato da alcool-etere, si presentava sotto forma di aghi incolori che al riscaldamento si agglomeravano a 190°C per poi fondere a 201°C.

È da rilevare, tuttavia, che il metodo di estrazione adottato da questi AA. ed i successivi trattamenti impiegati, taluni dei quali molto energici, non potevano non alterare la base o le basi alcaloidee contenute nella pianta.

Lo studio chimico è stato successivamente ripreso in India da Majumdar e Guha [10], i quali hanno preso in esame la pianta proveniente dal Bengala, operando secondo lo stesso schema di lavoro adottato da Power e Salway (loc. cit.).

A differenza di questi ultimi, essi hanno isolato, oltre alla base $C_{12}H_{16}N_2$, ancora due basi amorfe non ben definite. Majudmar [11] si è di nuovo e più specificamente occupato dai costituenti alcaloidei della *Withania somni-*

fera, confermando la presenza di più sostanze alcaloidee, una delle quali sarebbe la nicotina.

Il metodo adottato da MAJUDMAR [11] è fondato sulla estrazione delle basi alcaloidee mediante percolazione con H_2SO_4 dil. (1%), precipitazione col reattivo di Dragendorff, liberazione, mediante Ag_2CO_3, degli alcaloidi dai complessi formatisi e successivo frazionamento con solventi.

In questa nota preliminare diamo conto delle esperienze da noi compiute e dei risultati ottenuti, risultati che permettono di proseguire uno studio più approfondito del problema.

Prima di tutto abbiamo creduto sostanzialmente utile mettere a punto un metodo di estrazione e di frazionamento delle sostanze basiche di natura alcoloidea evitando di sottoporre la droga a trattamenti molto energici e riducendo al minimo il numero delle fasi operative. Ci siamo pertanto orientati verso una nuova tecnica cromatografica che, oltre al vantaggio di una maggiore semplicità di esecuzione rispetto ai metodi classici di frazionamento, si è mostrata molto più selettiva. Inoltre, la tecnica di frazionamento cromatografico da noi elaborata riduce al minimo le perdite, permettendo in tal modo il frazionamento accurato degli estratti anche nel caso si disponga di una quantità di droga molto limitata. Con l'impiego di questa tecnica ci è stato possibile isolare agevolmente dalle radici di *Withania* 5 basi azotate a comportamento alcaloideo.

PARTE SPERIMENTALE.

Si sono eseguiti inizialmente dei saggi di orientamento per la ricerca delle basi alcaloidee rispettivamente nelle foglie, nei fusticini e nelle radici, operando su campioni di 50 gr. e adottando i metodi classici che si basano sulla:

a) solubilità in solventi organici immiscibili con acqua (cloroformio, etere, etc.) delle basi alcaloidee e loro insolubilità in solventi acquosi;

b) solubilità in solventi ossidrilati dei sali di dette basi.

Sono stati provati diversi solventi onde stabilire quale fosse il più idoneo.

Negli estratti si sono ricercate le basi alcaloidee coi reattivi comunemente impiegati a tal fine (DRAGENDORFF, MAYER, BOUCHARDAT), operando in soluzione, nonchè con prove cromatografiche su disco servendosi, come rivelatore, del reattivo di Dragendorff che veniva spruzzato su disco dopo sviluppo del cromatogramma con butanolo-etanolo (20:1). Da queste prove preliminari si è potuto stabilire che i metodi basati sul trattamento della droga con solventi acidi (ad es. alcool etilico acido per acido cloridrico), onde asportare i componenti alcaloidei, davano risultati meno soddisfacenti di quelli ottenibili coi metodi fondati sullo spostamento delle basi con miscela

alcalina e successiva estrazione delle basi con solvente non miscibile con acqua.

Nella estrazione di tutto il quantitativo di droga di cui disponevamo è stato, pertanto, adottato questo ultimo metodo di lavoro, di cui precisiamo le varie fasi.

A) *Macerazione.*

Tra le miscele alcaline adoperate per la macerazione (latte di calce, miscele ammoniacali, etc. etc.) quella che ci ha dato risultati migliori è stata la seguente:

Idrossido di ammonio (d. 0,929)	cc 16
Alcol etilico al 95%	» 30
Cloroformio	» 50

per 50 gr. di droga.

La macerazione protratta per 12 ore in recipienti ermeticamente chiusi.

B) *Estrazione.*

Nei metodi di estazione provati si è dimostrato vantaggioso quello con cloroformio in apparecchio di Soxlet.

C) *Depurazione.*

L'estratto cloroformico così ottenuto può essere trattato col metodo classico di isolamento delle basi alcaloide: cioè si concentra e poi si dibatte con una sol. acida in modo da ottenere, nella fase acquosa, i sali delle basi estratte. La sol. acida viene poi resa alcalina e la si dibatte con cloroformio: la sol. cloroformica così ottenuta, contenente le basi libere, viene a sua volta estratta con acido diluito. Ripetendo questi passaggi si arriva così all'isolamento dei costituenti alcaloidei allo stato di sufficiente purezza.

In effetti, questo modo di procedere porta inevitabilmente a delle perdite. Pur essendocene noi serviti nelle prove orientative, non abbiamo però ritenuto opportuno adottarlo allorchè abbiamo operato su tutto il quantitativo di droga di cui disponevamo, nella esperienza mirante all'isolamento delle basi alcaloidee.

Abbiamo pertanto adoperato una nuova tecnica di depurazione cromatografica basata sul fatto che l'estratto cloroformico, concentrato in modo da eliminare l'ammoniaca e il cloroformico e poi reso acido per aggiunta di alcol butilico acido per acido cloridrico, può essere allo stesso tempo depurato e frazionato per cromatografia in colonna su cellulosa.

Le basi alcaloidee (presenti sotto forma di cloridrato) possono così, in

modo agevole, essere separate da tutte le altre sostanze inquinanti presenti nell'estratto, senza che si verifichino perdite così come invece accade col metodo classico di depurazione sopra ricordato.

Prima di descrivere nei particolari questo metodo cromatografico in colonna, riportiamo i risultati delle esperienze effettuate rispettivamente sulle foglie, sui fusticini e sulle radici al fine di precisare quale parte della pianta presenti il maggior contenuto in sostanza alcaloidea.

Esperienze sulle foglie.

Si è operato su campioni di foglie essiccate e polverizzate. Riportiamo in dettaglio una di dette esperienze.

Si sono lasciate macerare per dodici ore 50 g. di foglie (9,940% di umidità e 10,960% di ceneri) con la miscela alcalina sopra riportata. Si è poi proceduto all'estrazione delle basi alcaloidee (per accertarsi di ciò, 4,5 cc. dell'ultimo estratto si portano a secco, si scioglie il residuo in 0,5 cc. di HCl N/10 e si saggia la sol. col reattivo di Dragendorff, facendo cadere con micropipetta qualche goccia di detta sol. su cartine imbevute del reattivo di Dragendorff).

La sol. cloroformica è stata concentrata cautamente fin quasi a secco per allontanare l'ammoniaca, indi si è ripreso con 10 cc. di cloroformio e si è estratta la sol. cloroformica con HCl N/10 (6 estrazioni, ognuna con 5 cc. di HCl).

I liquidi acidi reagiscono positivamente col Dragendoft. È stata anche eseguita una prova cromatografica su disco, avendosi un cromatogramma in cui è visibile un componente alcaloideo con un valore di Rf di 0,25, mentre si notano ancora tracce di sostanze alcaloidee trasportate irregolarmente per presenza di notevole quantità di sostanze estrattive che ostacolano il regolare sviluppo del cromatogramma.

Questa sol. acquosa acida è stata alcalinizzata con la quantità necessaria di NH_4OH ed estratta con $CHCl_3$ fino a completa estrazione delle sostanze alcaloidee (prova col Dragendorff).

Gli estratti cloroformici riuniti sono stati concentrati e trattati con HCl N/10. L'estratto acido che così si ottiene dà una reazione positiva col Dragendorff; se ne è eseguita anche una prova cromatografica su disco e si è avuto, anche in questo caso, un cromatogramma dal quale si rileva la presenza di un componente alcaloideo con Rf 0,25 oltre a tracce di sostanza alcaloidea trasportata irregolarmente.

La sol. acida, tuttavia, è ancora impura per presenza di sostanze estrattive. Si è proceduto ad una depurazione, decolorandola con carbone attivo. Dopo questo trattamento appare giallina ed evaporata in essiccatore a vuoto (caricato con $CaCl_2$ e NaOH) lascia separare un residuo giallastro che, ri-

preso con acqua, dà cromatogrammi nei quali è sempre visibile il componente con Rf 0,25, oltre a tracce di sostanza alcaloidea non ben trasportata. La scarsa intensità del colore, tuttavia, confrontata con quella dei cromatogrammi eseguiti nelle stesse condizioni sugli estratti delle radici e dei fusticini, consente di concludere che nelle foglie esaminate le sostanze alcaloidee sono contenute in quantità molto piccola.

Esperienze sui fusticini.

Parallelamente alle esperienze sulle foglie, si è in modo analogo operato sui fusticini (prove in serie su campioni di 50 gr. di droga essiccata e polverizzata, con un contenuto in umidità e di ceneri rispettivamente di circa 7-8% e 11%). Riportiamo, ad es. i dati analitici relativi ad una di dette esperienze: campioni contenenti 7,908% di umidità e 11,102% di ceneri. I saggi cromatografici su disco rivelano la presenza di due basi alcaloidee, aventi rispettivamente Rf 0,36 e 0,25.

Esperienze sulle radici.

Analogamente a quanto detto per le foglie ed i fusticini, si è operato su serie di campioni di 50 g. di radici essiccate e polverizzate (9% di umidità e 9% di ceneri).

Riportiamo i dati analitici relativi ad una di queste esperienze:

radici trattate: campioni di gr. 50 contenenti il 9,530% di umidità ed il 9,452% di ceneri. I cromatogrammi su disco dell'estratto depurato rivelano la presenza di tre zone anulari, ben visibili, corrispondenti ad altrettanti componenti alcaloidei, i cui valori dell'Rf sono rispettivamente 0,43 - 0,37 - 0,25, oltre a tracce di sostanza di natura alcaloidea non ben trasportata.

La notevole intensità della colorazione delle tre zone anulari che si notano in questi cromatogrammi lascia dedurre che le radici rappresentano la parte della pianta più ricca in sostanze alcaloidee. Di questo estratto è stata anche eseguito il frazionamento cromatografico in colonna di cellulosa, operando in tubo di 65 cm. di lunghezza con diametro di 8 mm., riempito per 60 cm. con cellulosa che viene preliminarmente lavata con acqua nel tubo stesso. Come sviluppatore si è usato:

Butanolo saturo con H_2O . . . . cc. 100
Alcool etilico al 95% . . . . » 5

Dopo 24 ore la separazione cromatografica è completa e dalla colonna sgocciola acqua di imbibizione. A tal punto si inizia la eluizione (si è im-

piegato come eluente lo stesso sviluppatore), eseguendo sugli eluati dei saggi cromatografici su disco (carta Whatman N° 1, sviluppatore Butanolo-Etanolo (20:1), rivelatore reattivo di Dragendorff).

Da questa separazione cromatografica in colonna si è avuto modo di evidenziare maggiormente e più nettamente le tre sostanze basiche di cui sopra. Erano inoltre visibili tracce di altri due costituenti alcaloidei.

In vista dei risultati discreti ottenuti in questa separazione cromatografica, si è proceduto ad altre esperienze, operando anche in questo caso su 50 gr. di radici apportando però al metodo classico di separazione quelle modifiche cui si è fatto cenno precedentemente.

Precisamente si è operato nel modo seguente: si è proceduto alla estrazione cloroformica in Soxhlet di 50 g. di radici polverizzate, dopo macerazione per 12 ore con la miscela alcalina già menzionata:

NH_4OH (d=0,920)	cc.	16
Alcool etilico a 95°	»	30
Cloroformio	»	50

per 50 gr. di droga.

L'estratto cloroformico, concentrato cautamente fino ad eliminazione del cloroformio e dell'ammoniaca, è stato ripreso con butanolo ed acido cloridrico (cc. 5 di acido cloridrico N/10 e cc. 10 di alcool butilico).

Si è portato a piccolissimo volume e si è cromatografato su colonna di cellulosa.

Con questo frazionamento è stato possibile evidenziare 5 componenti a comportamento alcaloideo.

Queste ultime esperienze hanno permesso di concludere che il frazionamento cromatografico degli estratti, così come ora descritto si presta bene alla separazione dei componenti alcaloidei dalla maggior parte delle sostanze estrattive (N.B. nelle prime frazioni raccolte passa la maggior parte delle sostanze resinose) senza che si verifichino perdite in alcaloidi.

Il rifrazionamento delle frazioni miste permette inoltre di isolare allo stato di purezza i singoli alcaloidi.

In base ai risultati lusinghieri ottenuti, e tenuto conto del più elevato contenuto in alcaloidi presentato dalle radici della *Withania*, si è proceduto al trattamento di tutto il quantitativo di droga prodotta dalla Stazione Sperimentale per le piante officinali annessa all'Orto Botanico della Università di Napoli.

Le radici sono state estratte con il metodo descritto, indi si è proceduto al frazionamento cromatografico degli estratti.

Di tale frazionamento riportiamo lo schema di lavoro.

FRAZIONAMENTO CROMATOGRAFICO DELLE BASI ALCALOIDEE PRESENTI NELLE RADICI DI *Withania somnifera* Dun.

Sull'estratto grezzo ottenuto con la tecnica descritta, si sono eseguite preliminarmente cromatografie su dischi (carta Whatman N° 3, sviluppatore butanolo-etanolo 20:1, corsa del solvente 8 cm., rivelatore reattivo di Dragendorff).

I cromatogrammi rivelano la presenza di 5 componenti alcaloidei, di cui riportiamo nella tabella I i rispettivi valori di Rf e la colorazione con il reattivo di Dragendorff.

TABELLA I.

Cromatografia su disco dell'estratto grezzo di *Withania somnifera* Dun.

Cloridrato della base alcaloidea	Rf (*)	Reazione cromatica col reattivo di Dragendorff
I	0,50	lieve traccia rosa
II	0,43	rosso-viola intenso
III	0,37	rosso-viola intenso
IV	0,25	lieve traccia rosa
V	0,18	lieve traccia rosa

(*) carta Whatman N° 3.

Le sostanze resinose sono trasportate per la massima parte sul fronte del solvente; evidentemente la loro presenza influenza i valori dell'Rf i quali non possono, quindi, considerarsi definitivi. Questi cromatogrammi servono però a dare una visione completa del contenuto dell'estratto. Si può infatti rilevare non solo il numero delle basi presenti ma anche il rapporto quali-quantitativo tra le stesse. Così ad esempio col reattivo di Dragendorff si osserva un comportamento piuttosto analogo tra i costituenti alcaloidei secondo e terzo (II e III) i quali, invece, si differenziano nettamente dai costituenti I, IV e V. Inoltre, questi ultimi tre sono meno rappresentati nella droga, come lo si deduce dalla lieve colorazione che essi danno.

Dopo queste prove cromatografiche preliminari si è proceduto alla separazione cromatografica in colonna di tutto l'estratto. Tale separazione si compone di un *frazionamento principale,* che ha lo scopo di allontanare la maggior parte di sostanza estrattiva, e di un *rifrazionamento* delle frazioni

miste, al duplice scopo di isolare i singoli alcaloidi e di depurarli maggiormente.

A) *Frazionamento principale.*

Si è fatto uso di un tubo di vetro neutro di 2,5 mm. di diametro interno e di 90 cm. di lunghezza riempito per 80 cm. con cellulosa pura, imbibita con acqua nel tubo stesso. Si è adoperato butanolo-etanolo (20:1) sia come sviluppatore che come eluente.

In questo frazionamento si sono raccolte 82 frazioni che sono state controllate singolarmente mediante cromatografia su disco. Le frazioni che presentano gli stessi costituenti sono state riunite. Nella tabella II sono riassunti i risultati sperimentali ottenuti.

L'eluato, inizialmente bruno, diventa gradatamente più chiaro nelle ultime frazioni.

TABELLA II.

Frazionamento principale.

c. c. di eluato	Costituenti
190	Prodotti resinosi
90	I alcaloide
147	I alc. + tracce del II alc.
205	II alc. + III alc.
88	tracce del II alc. + III alc. + tracce del IV alc.
107	IV alcaloide
54	IV alc. + V alc.

B) *Rifrazionamento.*

Le frazioni miste avutesi nella separazione cromatografica principale sono state concentrate e ricromatografate in colonna, in modo da separare e recuperare i singoli alcaloidi in esse presenti. Così, ad es., nel rifrazionamento cromatografico delle frazioni miste contenenti il II e il III alcaloide, i primi eluati contengono l'alcaloide secondo (ad Rf maggiore) mentre gli ultimi l'alcaloide III (con Rf più basso).

In detto rifrazionamento si è operato con una colonna più lunga e più

sottile di quella precedentemente usata (cm. 1 di diametro interno e cm. 120 di lunghezza, riempita per 100 cm. con cellulosa). È stato possibile così il completo isolamento delle 5 basi alcaloidee che indichiamo in via provvisoria coi numeri da I a V, in funzione inversa del rispettivo valore di Rf. Nella tabella III ne riportiamo i valori di Rf ottenuti da soluzioni pure:

TABELLA III.

Valori di Rf delle basi alcaloidee isolate (soluzioni pure)

Cloridrato della base	Rf (*)
I	0,40
II	0,36
III	0,25
IV	0,18
V	0,12

(*) Si è operato con carta Whatman N° 1. Sviluppatore Butanolo : Etanolo (20:1).

In fig. 1-5 sono riportati i cromatogrammi delle soluzioni pure dei cloridrati delle basi estratte, mentre in fig. 6 riportiamo la separazione cromatografica su disco dei 5 componenti basici miscelati (in soluzione pura).

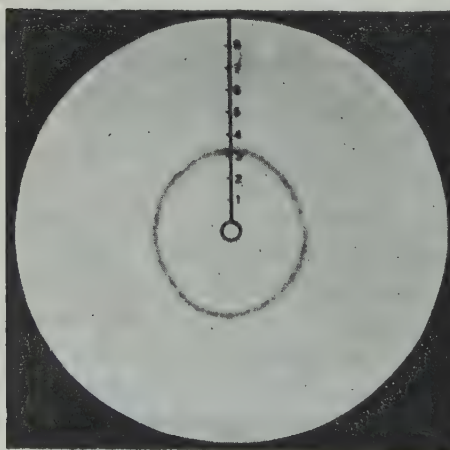



Fig. 1. — Cromatogramma su disco del cloridrato della base I.

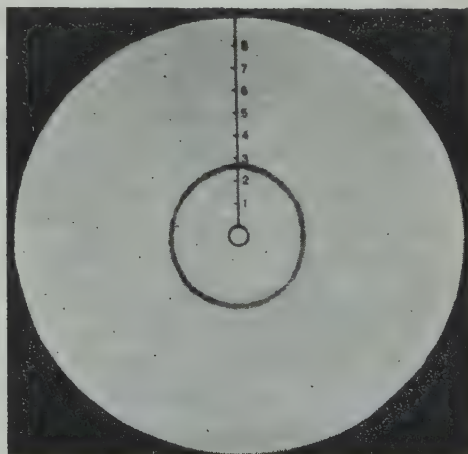



Fig. 2. — Cromatogramma su disco del cloridrato della base II.

In dette prove cromatografiche si è fatto uso di carta Whatman N° 1,

usando come sviluppatore butanolo-etanolo (20:1) e come rivelatore il reattivo di Dragendorff.

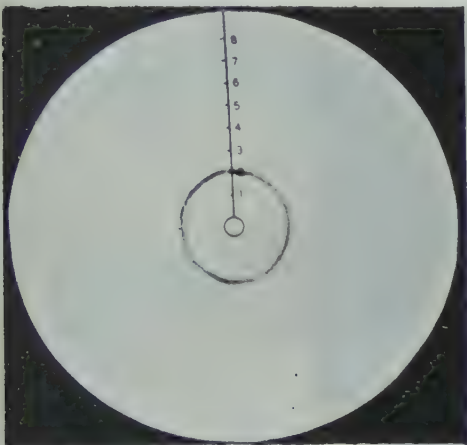



Fig. 3. — Cromatogramma su disco del cloridrato della base III.

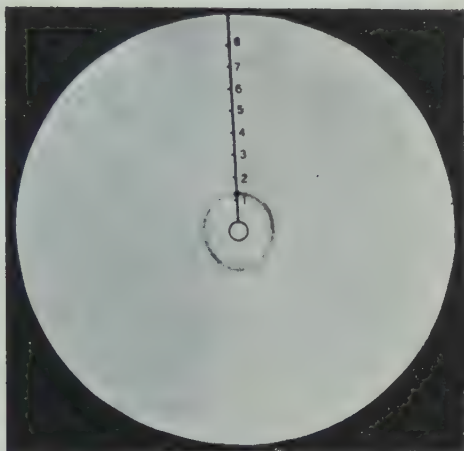



Fig. 4. — Cromatogramma su disco del cloridrato della base IV.

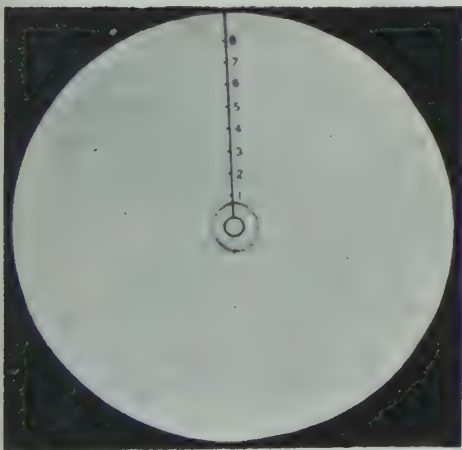



Fig. 5. — Cromatogramma su disco del cloridrato della base V.

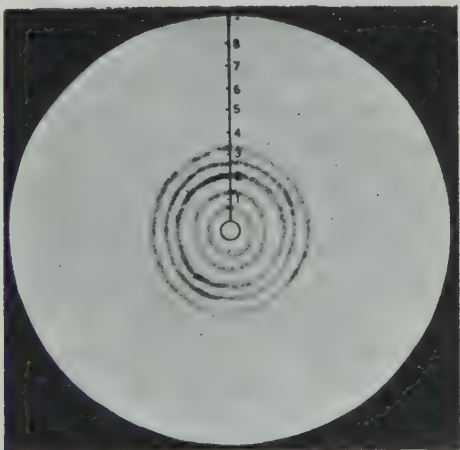



Fig. 6. — Separazione cromatografica su disco dei clorid. delle 5 basi alcal.

In fig. 7 è riportata anche la separazione cromatografica su foglio (met. ascend.) dei cinque componenti basici:

sviluppatori impiegati: 1°) butanolo-etanolo (20:1)
2°) butanolo-acqua-etanolo (1:1:1).

L'esame qualitativo delle cinque basi isolate evidenzia chiaramente la

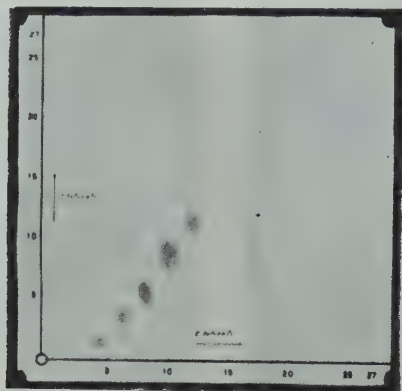



Fig. 7. — Separazione cromatografica bidimensionale dei cloridrati delle 5 basi.

presenza dell'N. I cloridrati di dette basi sono facilmente solubili in acqua, solubili in alcool, insolubili in etere.

Conclusioni.

I risultati sperimentali ottenuti dimostrano la utilità del metodo cromatografico descritto, per la separazione dei costituenti basici azotati contenuti nella *Withania somnifera* Dun. Il vantaggio maggiore presentato dal metodo sta nel non provocare perdite di sostanza pur portando ad un perfetto frazionamento dei costituenti basici. Inoltre, non richiedendo l'impiego di reattivi particolari nè di operazioni laboriose, evita ogni possibilità di inquinamento degli estratti od eventuali alterazioni dei costituenti alcaloidei.

In questa prima nota ci siamo limitati alla descrizione del metodo di frazionamento da noi messo a punto. In una prossima comunicazione saranno resi noti tutti i dati relativi alle indagini di carattere chimico e chimico-fisico sulle basi alcaloidee isolate.

Sono altresì in corso esperienze di carattere farmacologico.

Riassunto. — Gli AA. hanno preso in esame i costituenti basici azotati presenti nella *Withania somnifera* Dun.

Da prove preliminari si è potuto precisare che le radici rappresentano la parte della pianta più ricca in sostanze di natura alcaloidea.

Si è ritenuto innanzi tutto opportuno mettere a punto una adeguata tecnica di estra-

zione di tali basi. Viene pertanto descritto un nuovo metodo di frazionamento degli estratti fondato sull'adsorbimento cromatografico in colonna di cellulosa.

SUMMARY. — The AA. have studied the basic nitrogenous constituents of the *Withania somnifera* Dun.

From the first attempts it has been possible establish that the roots are the part of the plant richer in alcaloidic nature substances.

It has been elaborated a convenient technique for the extraction of those bases. A new method for the chromatographic fractionation of the extracts on cellulose columns is reported and described.

BIBLIOGRAFIA

[1] PLANCHON G. e COLLIN E. *Les drogues simples d'origine végétale,* Vol. I, pag. 573 (1895), Paris.
[2] REUTTER L. *Traité de Matère médical.* Chimie végétale, pag. 232 (1923).
[3] HARTWICH C. *Die Neuen Arzneidrogen auf dem Pflanzenreiche,* pag. 358 (1897), Berlin.
[4] MEDLEY WOOD J. « Trans. South African Phil. Soc. », **18**, II, 197 (1908).
[5] PITINI A. « Arch. Farmacol. Sperim. » (Palermo), **38**, 151 (1924).
[6] TRIPI R. « Bol. Ist. Orto Bot. Univ. » (Napoli), **6** (tomo XXIII, 95 (1953).
[7] TRÉBUT. « The Lancet », **1**, 467 (1886).
[8] POWER F. B. e SALWAY A. H. « J. Chem. Soc. », 490 (1911).
[9] GUARESCHI I. *Introduzione allo studio degli alcaloidi,* pag. 361 (1892).
[10] MAJUMDAR D. N. e GUHA P. C. « J. Indian Inst. Sci. », Ser. A, **16**, 29 (1933).
[11] MAJUMDAR D. N. « Indian J. Pharm. », **17**, 158 (1955).

Variazione del potere amilolitico dell'orzo nel corso della germogliazione in rapporto alla presenza di biocatalizzatori nell'acqua di macerazione. Azione di alcuni aminoacidi - Nota III

Nota del socio **Mario Covello** *e della dott.* **Maria Luisa Boisio**

(Adunanza del dì 3 gennaio 1959)

Proseguendo nello studio della variazione del potere amilolitico dell'orzo nel corso della germogliazione in rapporto alla presenza di biocatalizzatori nell'acqua di macerazione, riferiamo nella presente nota, sui risultati ottenuti prendendo in considerazione l'azione esercitata da taluni aminoacidi su tale attività enzimatica.

La scelta di queste sostanze ormai considerate le pietre costitutive dei protidi è stata determinata dalle seguenti considerazioni:

1) conoscenza attuale della natura protidica delle amilasi e quindi possibilità di fornire gli elementi costitutivi di queste nel corso della loro eventuale sintesi;

2) conoscenza della presenza di taluni aminoacidi quali costituenti indispensabili di protidi di origine vegetale ed in modo particolare di quelli presenti nei cereali;

3) indispensabilità di alcuni metaboliti tra cui gli aminoacidi nella « biosintesi indotta » degli enzimi.

A tal proposito giova rammentare che la α- e la β-amilasi sono state isolate in forma pura cristallina [1], e che inoltre si è rilevata la costanza del rapporto maltosio/N, legato all'attività enzimatica.

Inoltre sono state precisate altre proprietà chimiche e chimico-fisiche tra cui, molto indicativa, la mobilità elettroforetica.

Tenuto conto che le amilasi dei cereali sono protidi presenti nei semi delle graminacee, la nostra attenzione si è rivolta in modo particolare verso quegli aminoacidi isolati per demolizione idrolitica di tali protidi [3].

Nella scelta degli aminoacidi da sperimentare abbiamo fatto in modo da saggiare i rappresentanti più significativi di ciascun gruppo, come la valina per gli alifatici monocarbossilici; la cisteina e la metionina per gli alifatici con sostituente tiolico; l'acido glutammico tra i monoamminodicarbossilici; l'arginina e l'asparagina tra i diamminomonocarbossilici; la fenilalanina tra gli alifatici con sostituente aromatico; l'ac. p-aminobenzoico tra gli aromatici.

Per quanto riguarda la terza considerazione che ci ha indotti alla scelta

degli aminoacidi nel nostro studio, dobbiamo ricordare che MONOD e COHN [4] hanno formulato l'ipotesi della « biosintesi indotta » degli enzimi, intendendo per « induttore » qualsiasi sostanza capace di provocare la sintesi dell'enzima.

Gli stessi AA. ammettono il carattere di indispensabilità di alcuni metaboliti essenziali, (vitamine coenzimatiche, aminoacidi ecc.) di cui si ha una manifestazione nell'arresto verificatosi nella biosintesi indotta di un enzima, (la β-galactosidasi), quando mancano i seguenti metaboliti: metionina, triptofano, arginina, treonina, lisina, istidina, prolina, uracile. Essi sono pervenuti pertanto alla conclusione che tutte le sostanze che bloccano la sintesi delle sostanze proteiche in genere, bloccano altresì la sintesi di quelle particolari sostanze proteiche rappresentate dagli enzimi. Ed inversamente si può ipotizzare che talune sostanze, che favoriscono o prendono parte alla sintesi delle proteine, siano attive nella « biosintesi indotta » degli enzimi.

Per quanto riguarda la sintesi delle proteine enzimatiche ricordiamo che sono ancora in discussione [4] due ipotesi:

a) secondo alcuni la sintesi di tali proteine comprenderebbe una serie di prodotti intermedi di cui gli ultimi, per la loro struttura e il loro peso molecolare, si devono considerare già veri e propri protidi corrispondenti alla formazione d'« intermediari stabili »;

b) secondo altri la sintesi della proteina non comprenderebbe alcun prodotto intermedio stabile di peso molecolare elevato ma sarebbe piuttosto comparabile a una reazione complessa di policondensazione di differenti unità relativamente semplici come gli aminoacidi [5].

Ambedue queste ipotesi concordano nel riconoscere agli aminoacidi la funzione di « precursori » della molecola proteica; precursori lontani secondo la prima ipotesi, prossimi, secondo l'altra.

Muovendo dalla conoscenza di quanto fin qui esposto, abbiamo ritenuto di seguire la variazione della attività delle amilasi dell'orzo germogliato in relazione alla macerazione del cereale in soluzioni di varie concentrazioni di diversi aminoacidi.

PARTE SPERIMENTALE

La macerazione del cereale è stata eseguita secondo la consueta modalità [11] in soluzioni dei seguenti aminoacidi puri: d-l valina, cisteina, metionina, fenilalanina, l-arginina, l-asparagina, ac. glutammico, ac. p-aminobenzoico e in soluzione di glutatione.

In queste esperienze il campo di concentrazioni sperimentate è stato limitato a valori di concentrazione più elevati rispetto a quelle sperimentate per i sali minerali [10].

Questo perchè si è notato attraverso prove orientative che, quando un incremento di velocità di reazione si verifica, questo avviene in corrispondenza di concentrazioni non così basse come quelle usate per i sali minerali.

La preparazione degli estratti enzimatici è quella seguita finora da noi [10]. Le esperienze sono state eseguite in condizioni di concentrazione del substrato (amido 1,078%), di temperatura (25°), di pH (4,71), di durata della germogliazione (giorni 4), di durata dell'idrolisi (7′), di quantità di orzo (5 gr), di numero di cc. di estratto enzimatico (10), tali da ottenere un valore di idrolisi espresso da 3,63 mg di maltosio (per un'aliquota di 5 cc. di liquido in cui avviene l'idrolisi) per l'estratto enzimatico da orzo macerato in acqua distillata, preso come termine di comparazione per le nostre esperienze. Ci siamo quindi posti nelle condizioni necessarie per potere applicare la formula $v = V_\infty \, a(a + K_s)$ per il calcolo della velocità di reazione di idrolisi dell'amido a maltosio precisata nel lavoro di C. S. Hanes [11], in cui V_∞ = massimo di velocità del sistema che sarebbe raggiunto quando la concentrazione del substrato è così grande che la quantità dell'enzima esiste nella forma AE [11];

V_∞ e K_s, calcolate col metodo dei minimi quadrati [11] presentano i valori rispettivamente di 0,478 e 0,077;

a è la concentrazione molare del substrato (poichè il peso molecolare dell'amido non è conosciuto, le concentrazioni del substrato sono espresse in percentuali).

La formula surriportata è applicabile nelle condizioni di esperienza precisate e da noi realizzate attraverso una serie di prove orientative. Gli inevitabili lievi spostamenti dal valore dell'idrolisi amilasica di 3,63 mg di maltosio (ottenuti da Hanes [11] nelle stesse condizioni sperimentali) che si verificano per ogni serie di determinazioni, per l'estratto enzimatico ottenuto da orzo macerato in acqua distillata, sono stati parallelamente riportati sul numero di mg di maltosio ottenuti per idrolisi usando estratti enzimatici da orzo macerato nelle soluzioni degli aminoacidi in esame, mediante calcoli analoghi a quelli che si eseguono quando si opera « uno spostamento dello zero ».

I risultati ottenuti nelle esperienze di cui riferiamo, espressi sotto forma di variazioni percentuali del potere amilolitico, in rapporto al risultato ottenuto praticando la macerazione in acqua distillata (valore eguagliato a 100) sono stati elaborati in modo da consentire inoltre l'espressione in forma di velocità dell' idrolisi amilasica dell'amido nelle condizioni sperimentali precisate [11].

Pertanto nelle tabelle dal N° 1 al N° 9 sono riportati:

nella prima colonna la concentrazione della sostanza in mg/1;

nella seconda la molarità corrispondente;

nella terza la variazione percentuale del potere amilolitico;

nella quarta la velocità di reazione (v) di idrolisi amilasica dell'amido, rapportata a v_0 [11] dove v_0 è la velocità di reazione determinata da estratto enzimatico ottenuto da orzo macerato in acqua distillata, nelle stesse condizioni sperimentali.

I mg di maltosio che figurano nelle tabelle sono da attribuirsi sicuramente all'idrolisi amilasica, in quanto, in ogni serie di esperienze è stata eseguita una prova in bianco in presenza dei soli reattivi e substrato, senza estratto enzimatico e, pertanto, nel calcolo della quantità di maltosio relativa a ciascun campione preso in esame è stata detratta quella corrispondente al consumo di iodo riscontrato in presenza dei soli reattivi.

TABELLA N° 1

Asparagina mg/l	Molarità	Variazione % del potere amilolitico	v/v_o
1501,37	M/100	— 32,375	0,16673/0,44602
750,685	M/200	— 19,375	0,27831/0,44602
375,342	M/400	— 16.146	0,30645/0,44602
250,228	M/600	— 9,688	0,36230/0,44602
187,6712	M/800	+ 3,211	0,47385/0,44602
150,137	M/1000	+ 3,211	0,47385/0,44602
75,0685	M/2000	+ 0,0073	0,44952/0,44602
37,5342	M/4000	+ 0,0073	0,44952/0,44602
18,767	M/8000	+ 0,0073	0,44952/0,44602

TABELLA N° 2

Metionina			
1492,071	M/100	— 5,865	0,39130/0,44602
746,035	M/200	— 4,386	0,40502/0,44602
372,817	M/400	+ 2,924	0,47331/0,44602
248,678	M/600	+ 2,924	0,47331/0,44602
186,488	M/800	+ 10,23	0,54159/0,44602
149,207	M/1000	+ 7,310	0,51415/0,44602
74,603	M/2000	+ 7,310	0,51415/0,44602
37,281	M/4000	+ 7,310	0,51415/0,44602
18,648	M/8000	+ 7,140	0,51145/0,44602

TABELLA N° 3

Fenilalanina mg/l			
1651,871	M/100	— 19,030	0,36173/0,44602
825,935	M/200	— 12,807	0,38887/0,44602
412,967	M/400	— 6,5845	0,41710/0,44602
275,311	M/600	— 6,5845	0,41710/0,44602
206,483	M/800	— 3,4757	0,43030/0,44602
165,1871	M/1000	+ 24,551	0,55173/0,44602
82,593	M/2000	+ 21,436	0,53886/0,44602
41,296	M/4000	+ 21,436	0,53886/0,44602
20,648	M/8000	+ 18,632	0,52745/0,44602

TABELLA N° 4

Glutatione	Molarità	Variazione % del potere amilolitico	v/v_0
3703,217	M/100	— 25,621	0,07255/0,44602
1536,608	M/200	— 23,642	0,10945/0,44602
768,304	M/400	— 22,664	0,12745/0,44602
512,202	M/600	— 21,63	0,14175/0,44602
384,152	M/800	— 20,71	0,15459/0,44602
370,321	M/1000	— 15,76	0,22315/0,44602
153,660	M/2000	+ 27,61	0,82315/0,44602
76,830	M/4000	+ 23,70	0,76745/0,44602
38,415	M/8000	+ 21,744	0,74035/0,44602

TABELLA N° 5

d-l Valina mg/l			
1171,471	M/100	— 31,090	0,0097025/0,44602
585,735	M/200	— 29,235	0,04381 /0,44602
292,8677	M/400	— 27,513	0,06305 /0,44602
195,2451	M/600	— 24,08	0,06225 /0,44602
146,4338	M/800	— 18,913	0,13959 /0,44602
117,1471	M/1000	+ 15,48	0,69345 /0,44602
58,5735	M/2000	+ 27,513	0,88485 /0,44602
29,286	M/4000	+ 34,39	0,99485 /0,44602
14,6433	M/8000	+ 29,245	0,91195 /0,44602

TABELLA N° 6

d-l Arginina HCl mg/l			
2106,704	M/100	— 11,918	0,38075/0,44602
1053,3520	M/200	— 7,0373	0,40655/0,44602
526,6760	M/400	— 4,6254	0,42015/0,44602
351,1117	M/600	+ 14,841	0,52905/0,44602
263,3380	M/800	+ 17,281	0,54265/0,44602
210,6704	M/1000	+ 22,162	0,56989/0,44602
105,3352	M/2000	+ 51,361	0,73325/0,44602
52,6776	M/4000	+ 53,773	0,74685/0,44602
26,3338	M/8000	+ 27,014	0,59710/0,44602

TABELLA N° 7

Ac. p-amino benzoico mg/l	Molarità	Variazione % del potere amilolitico	v/v₀
1371,347	M/100	— 17,965	0,30585/0,44602
685,6735	M/200	— 14,07	0,33345/0,44602
342,8367	M/400	zero	0,44602/0,44602
228,5224	M/600	+ 3,0965	0,47058/0,44602
171,4183	M/800	+ 40,875	0,77185/0,44602
137,1347	M/1000	+ 123,34	1,42885/0,44602
68,5673	M/2000	+ 114,34	1,35745/0,44602
34,2836	M/4000	+ 23,70	0,63501/0,44602
17,1418	M/8000	+ 16,847	0,59551/0,44602

TABELLA N° 8

Cisteina HCl			
1576,197	M/100	— 43,39	0,28147/0,44602
788,098	M/200	— 39,14	0,32031/0,44602
394,0495	M/400	+ 82,63	0,71029/0,44602
262,6995	M/600	+ 174,00	1,00315/0,44602
197,0247	M/800	+ 156,56	0,94745/0,44602
157,6197	M/1000	+ 47,846	0,59887/0,44602
78,8098	M/2000	+ 30,43	0,54305/0,44602
39,4049	M/4000	+ 9,401	0,47601/0,44602
19,7024	M/8000	+ 9,401	0,47601/0,44602

TABELLA N° 9

Ac. Glutammico mg/l			
1471,309	M/100	— 67,594	0,04844/0,44602
735,6545	M/200	57,74	0,05034/0,44602
367,8272	M/400	— 45,065	0,06546/0,44602
245,218	M/600	— 33,82	0,07874/0,44602
183,9136	M/800	— 21,125	0,03502/0,44602
147,1309	M/1000	— 19,73	0,06216/0,44602
73,565	M/2000	— 16,89	0,11716/0,44602
36,7827	M/4000	— 8,450	0,28159/0,44602
18,3913	M/8000	— 7,039	0,30887/0,44602

Dall'esame dei risultati si rileva che:

a) l'ac. glutammico diminuisce, in tutte le concentrazioni sperimentate, la velocità dell'idrolisi amilasica;

b) gli altri aminoacidi sperimentati e il glutatione aumentano la velocità della reazione nell'ordine crescente qui sotto indicato:

1 — asparagina	5 — d-l valina
2 — metionina	6 — arginina
3 — fenilalanina	7 — ac. p-aminobenzoico
4 — glutatione	8 — cisteina

c) l'aumento della velocità di reazione determinato dalla cisteina risulta il più elevato rispetto a quello di tutti gli aminoacidi sperimentati ed al glutatione.

È noto che per una delle due amilasi dell'orzo (la β) è indispensabile la presenza del gruppo —SH [6] e che è ammesso da vari autori che « la reazione enzimatica può essere legata a un gruppo tiolico », ciò è in accordo con i risultati da noi ottenuti: tali risultati mostrano un notevole incremento della velocità di reazione la quale si mantiene alta per diverse concentrazioni di soluzioni dell'aminoacido.

Prove con cisteina e solo substrato tamponato hanno escluso si tratti di azione amilolitica inerente isolatamente al gruppo tiolico della cisteina, indipendentemente da quella delle amilasi.

Prove su estratti enzimatici ottenuti da orzo macerato in acqua distillata, addizionati, al momento dell'idrolisi, di soluzione di cisteina, (tali da riprodurre, nel liquido di idrolisi le varie concentrazioni di cisteina usate per la macerazione del cereale), escludono una partecipazione della cisteina all'idrolisi enzimatica, all'atto in cui questa si verifica.

Tutto ciò induce a ritenere che la cisteina si comporti piuttosto da « induttore della biosintesi delle amilasi nel corso della germogliazione » e che tale azione si manifesti quando la sua molecola è libera mentre si riduce invece di molto quando è combinata, come per il glutatione.

La comparazione dei risultati riguardanti la cisteina e il glutatione, la cisteina e la metionina danno peso all'ipotesi avanzata da DANIELLI e DAVIES [7], secondo la quale la funzione del gruppo —SH sull'attività degli enzimi dipende, tra l'altro, dalla carica del gruppo tiolico [8], la quale assume valori diversi nella cisteina libera, nella cisteina combinata nel glutatione e nella metionina.

Esperienze attualmente in corso, mirano a rispondere ad uno dei quesiti che sorgono dallo studio su cui abbiamo riferito: su quale cioè delle due amilasi dell'orzo (la α o la β), le sostanze sperimentate ed in particolare la cisteina, agiscano da « induttori della biosintesi enzimatica ».

BIBLIOGRAFIA

[1] Ed. A. Fischer - C. H. Haselbach. « Helv. Ch. Acta », v. XXXIV, p. 325 (1951).
[2] K. Meyer. Ed. H. Fischer, A. Piguet. « Helv. Ch. Acta », XXXIV, p. 316 (1951).
[3] G. Beauchesne a. G. Nétien. « Compt. med. Soc. biol. », 146, 1342-4 (1942).
[4] J. Monod et M. Cohn. « Advances in Enzymology », v. XIII, p. 67 e seg. (1952).
[5] H. E. Street. « Advances in Enzymology », v. IX, p. 413 (1949).
[6] C. E. Weil a. M. L. Caldwell. « Am. chem. Soc. », 67-212 (1945).
[7] Danielli e J. I. Davies. « Advances in Enzymology », v. XI, p. 47 (1951).
[8] *Ibid.*, p. 52.
[9] G. Quagliariello. *Lezioni di Chimica Biologica*, p. 232.
[10] M. Covello, M. L. Boisio. *Biochimica applicata*, II, N. 3, 108 (1955).
[11] C. S. Hanes. « The Biochem. J. », XXV, 1406 (1932).

Riassunto. — Gli AA., proseguendo in ricerche da tempo iniziate, hanno studiato la variazione dell'attività amilasica totale di estratti enzimatici ottenuti da orzo macerato in soluzione di vari aminoacidi.

Di tutti gli aminoacidi sperimentati, la cisteina è quello che determina il più sensibile aumento della velocità di reazione.

I risultati ottenuti, inoltre, permettono di trarre utili conclusioni sulla biosintesi delle amilasi nel corso della germogliazione e sulla particolare funzione del gruppo —SH.

Summary. — In order to continue the researches previously made, the variation of total amylase activity of malt extracts after barley maceration in different aminoacid's solutions was investigated.

The experiments, on all aminoacids considered here, emphasize on the greater rate reaction by cistein.

Furthermore there is reason to deduce useful conclusions on the amylase biosyntesis during germination's process and on —SH group's specific role.

Sulla struttura della porfirina *a* · Nota I (*)

Nota del dott. **Mario Piattelli**
e del socio corrispondente **Rodolfo Alessandro Nicolaus**

(Adunanza del dì 3 Gennaio 1959)

La porfirina *a*, allo stato di eme, costituisce il gruppo prostetico dei citocromi *a* e a_3 (citocromossidasi), che si ritrovano, come è noto, nei mitocondri di tutti gli organismi aerobi finora studiati, ove presiedono ad attività di fondamentale importanza per la respirazione cellulare.

Le conoscenze attuali sulla struttura di questa porfirina sono state desunte generalmente da dati spettrofotometrici e da frammentarie e insufficienti ricerche chimiche. Nella letteratura si trovano riportate formule come (I), (II), (III), (IV), (V) [1-5] (v. fig. 1) che lasciano chiaramente comprendere quanti dubbi ancora sussistano sulla struttura di questa sostanza naturale. Ciò deve attribuirsi al fatto che fino a non molto tempo addietro essa si è potuta ottenere solo in quantità molto piccole e non esente da altre porfirine; di recente è stato trovato da Lemberg [6-7] un metodo che permette di estrarre con rese quasi quantitative la porfirina *a* dal muscolo cardiaco e di ottenerla anche allo stato di purezza.

D'altra parte il problema della sua struttura può essere ora affrontato con un micrometodo che si è reso disponibile di recente [8-14].

In questa nota riferiamo appunto sui primi risultati ottenuti nell'applicazione di questo micrometodo.

La porfirina *a* è stata estratta dal tessuto muscolare cardiaco del bue secondo il metodo descritto da Lemberg [7] e la sua purezza è stata controllata mediante esecuzione dello spettro nel visibile (v. fig. 2) e determinazione del rapporto delle estinzioni alle lunghezze d'onda di 558 mμ e 517 mμ (bande III e IV).

Tale rapporto per la porfirina *a* pura è prossimo a 2,1. A questo proposito osserviamo che mentre lavorando su scala di circa 100 gr. di materia prima facilmente si perviene all'ottenimento di un materiale di elevato grado di purezza — almeno per quanto concerne la presenza di altre porfirine, il che può accertarsi spettrofotometricamente — operando su quantitativi di ordine dieci volte maggiore il prodotto ottenuto è in genere decisamente meno puro, con l'indicato rapporto pari a circa 1,7.

(*) Lavoro eseguito col contributo del C.N.R.

Le sostanze estranee, per la maggior parte di natura lipidica, possono essere allontanate coi metodi descritti da LEMBERG [6]. Le rese, che su pie-

(I)

(II)

(III)

(IV)

Acido grasso superiore

R=alchile

(V)

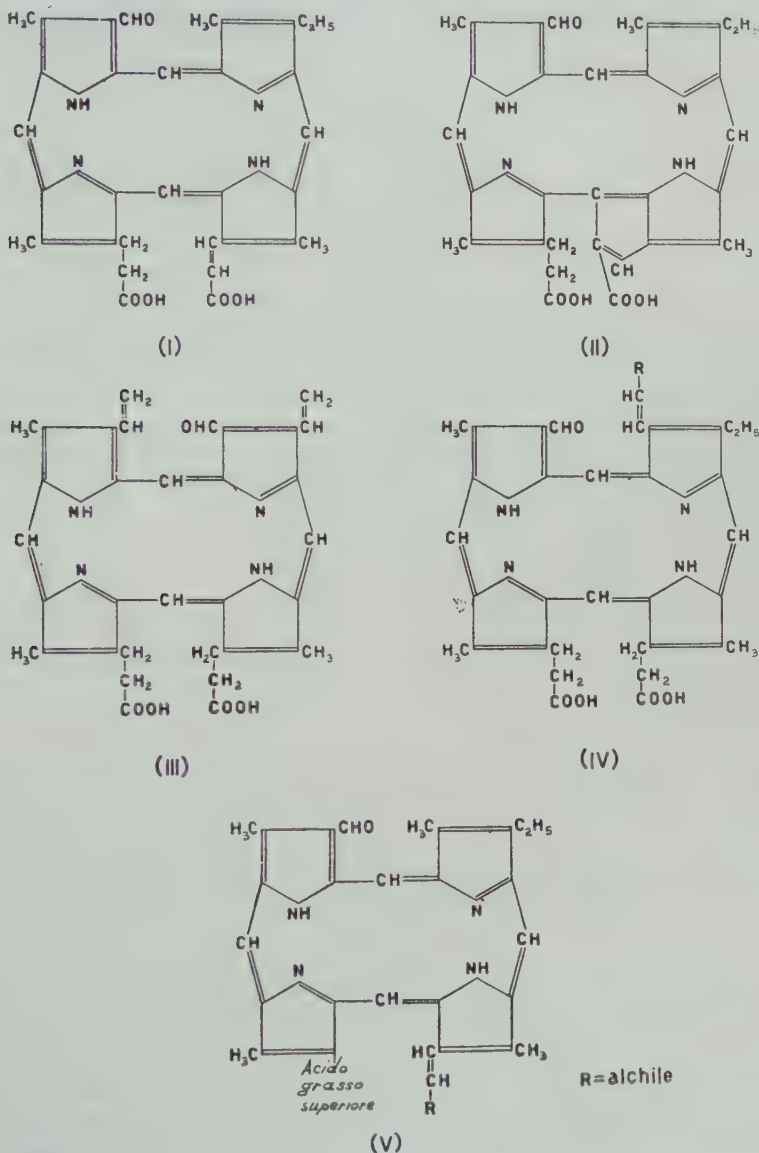



Fig. 1.

cola scala sono dell'ordine di 12-15 mgr. per kg. di tessuto fresco, operando su quantitativi maggiori sono meno elevate (8-10 mgr./kg.).

15 mgr. di porfirina *a*, purificata per dissoluzione in cloroformio e riprecipitazione con etere di petrolio p.e. 40-70°C ($\varepsilon_{558}/\varepsilon_{517} = 2{,}05$) vengono di-

sciolti in 0,4 cc. K_2CO_3 2N e ossidati con soluzione satura di $KMnO_4$ (impiegati circa 1,4 cc.); al termine dell'ossidazione si porta all'ebollizione, si filtra, si lava il precipitato con acqua distillata bollente. Il filtrato, raffreddato a temperatura ambiente, viene portato a p_H 4,5 con HCl conc. e addi-

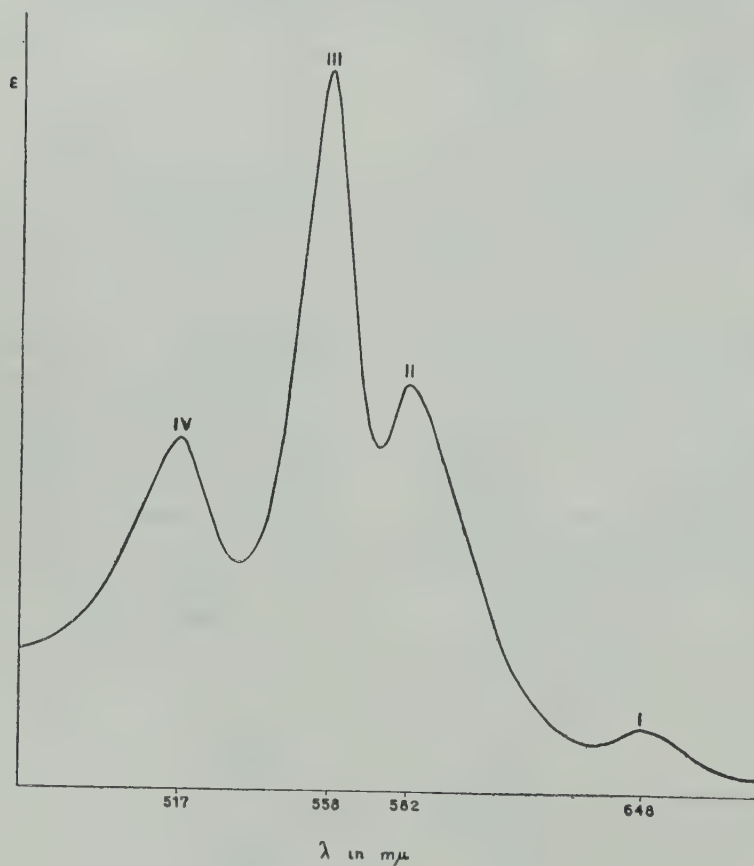



Fig. 2.

Fig. 2. — Spettro della porfirina a (soluzione eterea) nella regione del visibile.

zionato di due gocce di soluzione di $CaCl_2$ al 50%. Dopo riposo di un'ora si filtra, il filtrato si acidifica con HCl conc. fino a netta reazione al Congo, e infine si estrae con 4 porzioni di 3 cc. di etere esente da perossidi. Gli estratti eterei riuniti si portano a secco, il residuo si riprende con 0,1 cc. di acqua distillata, si filtra per ovatta e il filtrato limpido si cromatografa su carta Whatman N. 1 (metodo discendente). Dopo che la fase mobile ha percorso circa 30 cm. il foglio viene ritirato dalla vasca, asciugato all'aria per un'ora circa e infine spruzzato con una soluzione diluita del sale di diazonio dell'acido solfanilico e successivamente con NaOH N.

Usando fasi mobili diverse si ottengono i seguenti risultati:

a) Butanolo — Acido acetico — Acqua:
(60) (15) (25)
3 macchie rosso-viola

b) Etanolo — NH_3 33% — Acqua:
(80) (4) (16)
3 macchie rosso-viola

c) Propanolo — NH_3 33% — Acqua:
(60) (30) (10)
2 macchie rosso-viola.

Per successive cromatografie in parallelo e in miscela con campioni di

A — ETANOLO - NH_3 - ACQUA — 1 2 3 4
B — BUTANOLO - AC. ACET. - ACQUA — 1 2 3 4
C — PROPANOLO - NH_3 - ACQUA — 1 2 3 4
D — BUTANOLO - AC. ACET. - ACQUA — 5 3 6

Fig. 3.

1 = Acido 3-metil-2,4,5-pirroltricarbonico
2 = Acido 3-metil-4-propionico-2,5-pirroldicarbonico
3 = Ossidazione porfirina a
4 = Miscela di 1, 2, 3
5 = Acido 3-acetico-4-propionico-2,5-pirroldicarbonico in miscela con 2
6 = Miscela di 3, 5

acidi pirrolici due macchie sono chiaramente identificabili con gli acidi (VI) e (VII) (v. fig. 3 - A, B, C).

H_3C — COOH
HOOC — COOH
NH
(VI)

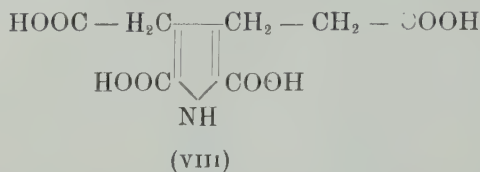
H_3C — $CH_2 - CH_2 -$ COOH
HOOC — COOH
NH
(VII)

Per quanto riguarda la macchia non identificata, poichè la velocità di migrazione relativamente bassa lasciava presumere trattarsi di un acido tetracarbossilico, è stata eseguita un'ulteriore indagine cromatografica in parallelo con l'acido (VIII) ma come viene mostrato nella fig. 3-D non si può attri-

$HOOC-H_2C$——CH_2-CH_2-COOH

HOOC COOH

NH

(VIII)

buire a quest'ultimo la macchia in questione. È da escludere, data la posizione della macchia nei vari cromatogrammi eseguiti, che essa possa essere dovuta ad altri acidi pirrolici finora ottenuti dalle porfirine naturali quali (IX), (X) e (XI)

HOOC——C_2H_5

HOOC COOH

NH

(IX)

H_3C——C_2H_5

HOOC COOH

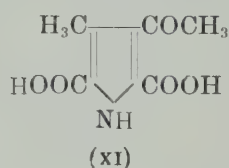
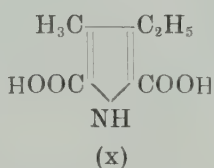
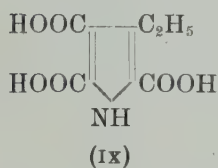
NH

(X)

H_3C——$COCH_3$

HOOC COOH

NH

(XI)

mentre è probabile si tratti di acidi del tipo (XII), (XIII), (XIV), (XV) e (XVI)

$HOOC-H_2C$——CH_2-COOH

HOOC COOH

NH

(XII)

HOOC——CH_2-COOH

HOOC COOH

NH

(XIII)

$HOOC-H_2C-H_2C$——CH_2-CH_2-COOH

HOOC COOH

NH

(XIV)

HOOC——CH_2-CH_2-COOH

HOOC COOH

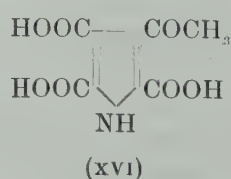
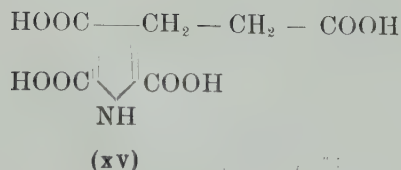
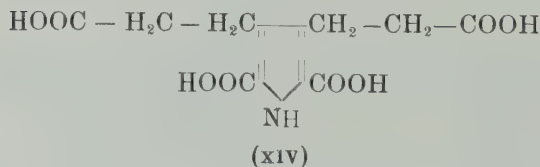
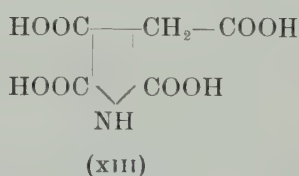
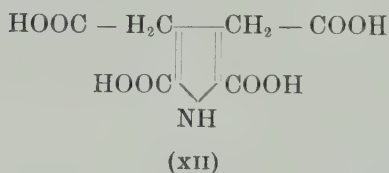
NH

(XV)

HOOC——$COCH_3$

HOOC COOH

NH

(XVI)

attualmente in via di preparazione nel nostro laboratorio.

Sulla scorta dei dati a disposizione può dirsi fin d'ora che la porfirina *a* deve avere almeno un anello pirrolico portante un $—CH_3$ e un $—CH_2—CH_2—COOH$ nonchè un secondo anello sostituito da un $—CH_3$ e da un aggruppamento che per degradazione ossidativa nelle condizioni sperimentali descritte può dar luogo a un carbossile, quale ad esempio un —CHO o un —CH=CH—R (R uguale o diverso da H).

È da notare inoltre che questi primi risultati inducono ad escludere che la porfirina *a* possa avere una delle strutture finora ad essa assegnata.

Le ricerche attualmente in corso sono rivolte all'identificazione degli altri sostituenti della porfirina *a*.

Ringraziamo il Prof. E. Boeri dell'Università di Ferrara e il Prof. L. Panizzi dell'Università di Roma per gentile concessione di prodotti.

Napoli, Istituto di Chimica Organica dell'Università, gennaio 1959.

Riassunto. — Nella miscela dei prodotti di degradazione ossidativa con $KMnO_4$ della porfirina *a*, parte prostetica del citocromo *a* e della citocromossidasi, vengono identificati per la prima volta gli acidi 3-metil-2,4,5-pirroltricarbonico e 3-metil-4-propionico-2,5-pirroldicarbonico.

Summary. — In the mixture of products obtained by oxidative degradation with $KMnO_4$ of porphyrin *a*, the prosthetic group of cytochrome *a* and cytochrome oxidase, the acids 3-methyl-2,4,5-pyrroletricarboxylic and 3-methyl-4-propionic-2,5-pyrroledicarboxylic have been identified.

BIBLIOGRAFIA

[1] Lemberg R., Falk J. E. *Comparison of Haem* a, *the Dichroic Haem of Heart Muscle, and of Porphyrin* a *with Compounds of Known Structure*. Biochem. J., **49**, 674 (1951).

[2] Sumner J. B., Myrbäck K. *The Enzymes*, Vol. II, Part I, pag. 363. Academic Press Inc. New York 1951.

[3] Warburg O., Gewitz H. S. *Cytohämin aus Herzmuskel*. Zeit. physiol. Chem., **288**, 1 (1951).

[4] Warburg O., Gewitz H. S. *Cytodeuteroporphyrin*. Zeit. physiol. Chem., **292**, 174 (1953).

[5] Dixon M., Webb E. C. *Enzymes*, pag. 414, Academic Press. Inc., New York (1958).

[6] Lemberg R. *Porphyrin* a *and other Porphyrins from Heart Muscle*. Nature, **172**, 619 (1953).

[7] Lemberg R., Morell D. B., Lockwood W. H., Stewart M., Bloomfield B. *Spektrophotometrische Bestimmung des Hämin-a-Derivate (Cytochromoxidase und Cytochrom* a*) in tierischen Geweben*. Ber., **89**, 309 (1956).

[8] Nicolaus R. A., Mangoni L., Caglioti L. *Acidi pirrolici nella ossidazione delle porfirine*. Ann. di Chimica, **46**, 793 (1956).

[9] Nicolaus R. A., Mangoni L., Caglioti L. *Pyrrolic Acids in Porphyrin Oxidation*. Nature, **179**, 41 (1957).

[10] Nicolaus R. A., Nicoletti R. *Sullo'ssidazione cromica delle feoforbidi*. Ann. di Chimica, **47**, 87 (1957).

[11] Nicolaus R. A., Mangoni L., Nicoletti R. *Altri acidi pirrolici nell'ossidazione delle porfirine.* Ann. di Chimica, **47**, 178 (1957).

[12] Nicolaus R. A., Nicoletti R. *Acido 4-acetico-3-propionico-2,5-pirroldicarbonico nell'ossidazione dell'uroporfirina.* La Ricerca Scientifica, **27**, 1527 (1957).

[13] Nicolaus R. A., Mangoni L. *Riconoscimento del gruppo —CHO nelle porfirine.* Ann. di Chimica, **48**, 400 (1958).

[14] Mangoni L., Nicolaus R. A. *Riconoscimento del gruppo —CHO nelle porfirine. - Nota II.* Comunicazione presentata in data 3/5/1958 all'VIII Congresso Nazionale di Chimica di Torino.

Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota X. Ossidabilità degli acidi metilpirrolici (*)

Nota del socio corrispondente **Rodolfo Alessandro Nicolaus**, *della dott.* **Rachele Scarpati** *e del sig.* **Ciro Forino**

(Adunanza del dì 3 gennaio 1959)

Recenti ricerche nel campo delle sostanze naturali [1]) hanno portato ad identificare alcuni acidi pirrolici, variamente sostituiti, nella demolizione ossidativa di porfirine di origine naturale, di melanine e di pigmenti biliari. In previsione di ulteriori ricerche in questo senso, abbiamo intrapreso uno studio che stabilisca in precedenza il comportamento all'ossidazione degli acidi pirrolici al fine di permettere la scelta dell'ossidante più opportuno e di rendere possibile una più sicura interpretazione dei risultati della demolizione ossidativa.

Dato il gran numero di acidi pirrolici variamente sostituiti che possono aver origine da questa demolizione, una ricerca sistematica completa implicherebbe lo studio di un elevatissimo numero di composti diversi; tuttavia anche un lavoro più limitato può risultare utilissimo perchè può permettere

---

(*) Lavoro eseguito col contributo del C.N.R.

[1]) Panizzi L. e Nicolaus R. *Sulla melanina di seppia.* Nota I. *Ricerche sulle melanine.* Gazz. Chim. Ital., **82**, 435 (1952).

Nicolaus R. A. *Cromatografia su carta dei prodotti di demolizione con H_2O_2 di melanine naturali e della tirosinomelanina.* Gazz. Chim. Ital., **85**, 660 (1955).

Nicolaus R. A. e Mangoni L. *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota IV. *Cromatografia su carta degli acidi pirrol-carbonici e applicazioni allo studio dei pigmenti neri.* Gazz. Chim. Ital., **85**, 1397 (1955).

Nicolaus R. A., Mangoni L. e Caglioti L. *Acidi pirrolici nella ossidazione delle porfirine.* Ann. di Chim., **46**, 793 (1956).

Nicolaus R. A. e Caglioti L. *Ricerche di acidi pirrolici nelle miscele di ossidazione.* Ricerca Sc., **27**, 113 (1957).

Nicolaus R. A., Mangoni L. e Nicoletti R. *Altri acidi pirrolici nell'ossidazione delle porfirine.* Ann. di Chim., **47**, 178 (1957).

Nicolaus R. A., Mangoni L. e Caglioti L. *Pyrrolic acids in porphyrin oxidation.* Nature, **179**, 41 (1957).

Nicolaus R. A. e Nicoletti R. *Acido 4-acetico-3-propionico-2,5-pirrolcarbonico nell'ossidazione dell'uroporfirina.* Ricerca Sc., **27**, 1528 (1957).

Gray C. H., Nicholson D. C. e Nicolaus R. A. *The IX - α-Structure of the common bile pigments. Nature,* **181**, 183 (1958).

Nicolaus R. A. e Mangoni L. *Riconoscimento del gruppo —CHO nelle porfirine.* Ann. di Chim., **48**, 400 (1958).

di generalizzare i dati ricavati alla luce della correlazione fra reattività e struttura.

Nella presente nota riferiamo sulla ossidabilità degli acidi metilpirrolici. Nella Tavola I sono riportati i risultati ottenuti sottoponendo questi acidi a blanda ossidazione con $KMnO_4$ o con H_2O_2 ed esaminando poi la miscela di reazione a mezzo della cromatografia su carta. Nel compilare questa tavola non si è tenuto conto della intensità e della grandezza delle macchie che tuttavia, in alcuni casi, indicano chiaramente una demolizione quasi totale dell'acido metilpirrolico (ad esempio per gli acidi V e VI); mentre in altri mettono in evidenza come l'ossidazione del metile a carbossile, almeno nelle nostre condizioni di esperienza [2]), sia, in genere, di scarsa entità.

Nel caso della ossidazione permanganica si osserva che, con unica eccezione per l'acido 3-metil-2,4-pirroldicarbonico (VIII), che resiste all' ossidazione, lo scheletro degli acidi metilpirrolici con posizioni α non sostituite viene quasi completamente distrutto. Se ambedue le posizioni α sono sostituite il nucleo pirrolico resiste all'azione dell'ossidante e, in qualche caso, si ha parziale ossidazione del metile a carbossile.

L'ossidazione con H_2O_2 porta a risultati analoghi; gli acidi metilpirrolici con posizioni α non sostituite che resistono all'azione di questo ossidante sono però tre: oltre l'acido (VIII) si ritrovano inalterati anche l'acido 2-metil-4-pirrolcarbonico (II) e l'acido 2-metil-3,4-pirroldicarbonico (XII). Inoltre l'acido 3-metil-4-pirrolcarbonico (V) si trasforma quasi quantitativamente in una sostanza bianca a p.f. 217° con dec. sulla quale è in corso una indagine intesa a chiarirne la struttura.

Il fatto che, in linea di massima, si abbia demolizione del nucleo per ossidazione di derivati pirrolici con almeno una posizione α non sostituita può essere giustificato se si pensa che le posizioni α del pirrolo sono notoriamente considerate più reattive [3]).

Quanto al comportamento, apparentemente anomalo, degli acidi (II), (VIII) e (XII) si può notare che questi composti presentano un carbossile sulla

VIII II XII

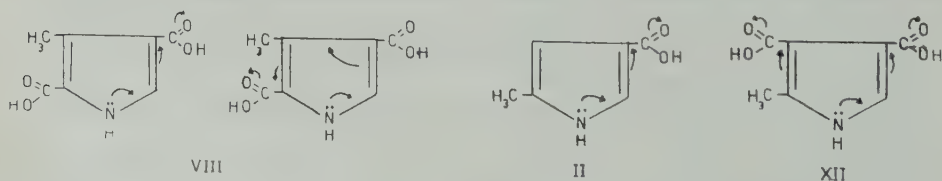



Fig. 1.

posizione β adiacente alla posizione α non sostituita. Poichè questo gruppo tende a sottrarre elettroni al resto della molecola, per effetto mesomero at-

[2]) Si è cercato di riprodurre le condizioni che si usano nella ossidazione delle sostanze naturali.

[3]) *Heterocyclic compounds* edito da ELDERFIELD R. C., Wiley J. and Sons, New York. Vol. I, pag. 301.

trattivo da parte degli atomi di ossigeno, si può pensare che la sua presenza determini una diminuzione della reattività della molecola.

Questa interpretazione è perfettamente coerente con il fatto che l'acido (VIII) è più resistente degli altri all'ossidazione: in esso infatti il carbossile in posizione α' esercita un ulteriore effetto nello stesso senso di quello in β rendendo ancor meno reattiva la molecola.

In conclusione si può dire che i risultati ottenuti danno una visione abbastanza chiara della relazione esistente fra la ossidabilità e la struttura degli acidi considerati; in base a questa relazione è possibile prevedere che lo scheletro di un qualunque derivato pirrolico con posizioni α sostituite resista ad una blanda ossidazione. Ci ripromettiamo di confermare questa deduzione con ulteriori prove.

TAVOLA I.

Acidi sottoposti alla ossidazione	Acidi identificati nella miscela di ossidazione		
	Ossidazione con $KMnO_4$		Ossidazione con H_2O_2
I: H_3C–pirrolo(NH)–COOH	I: H_3C–pirrolo(NH)–COOH	XV: HOOC–pirrolo(NH)–COOH [4]	I: H_3C–pirrolo(NH)–COOH
II: H_3C–pirrolo(NH), –COOH	—		II: H_3C–pirrolo(NH), –COOH
III: H_3C–pirrolo(NH), HOOC–	—		III: H_3C–pirrolo(NH), HOOC–
IV: H_3C–, pirrolo(NH)–COOH	—		—

4) A proposito del ritrovamento dell'acido (XV) fra i prodotti di ossidazione di un pigmento prodigiosino-simile [Nicolaus R. A., Nicoletti R. e Arcamone F. *Sulla struttura di un pigmento prodigiosino-simile*. Ricerca Sc., **28**, 2314 (1958)] il nostro risultato può anche far pensare che uno dei due carbossili di (XV) si generi da un metile presente su di un anello pirrolico del pigmento, attraverso la formazione dell'acido (I).

(segue Tavola I)

Acidi sottoposti alla ossidazione	Acidi identificati nella miscela di ossidazione	
	Ossidazione con $KMnO_4$	Ossidazione con H_2O_2
H_3C —— COOH V N H	H_3C —— COOH V N H	——
H_3C —— HOOC VI N H	H_3C —— HOOC VI N H	H_3C —— HOOC VI N H
H_3C —— COOH VII COOH N H	——	——
H_3C —— COOH HOOC VIII N H	H_3C —— COOH HOOC VIII N H	H_3C —— COOH HOOC VIII N H
H_3C —— HOOC IX COOH N H	H_3C —— HOOC IX COOH N H HOOC —— HOOC XVI COOH N H	H_3C —— HOOC IX COOH N H
COOH H_3C X COOH N H	— COOH H_3C X COOH N H — COOH HOOC XVI COOH N H	— COOH H_3C X COOH N H
HOOC —— H_3C XI COOH N H	HOOC —— H_3C XI COOH N H HOOC —— HOOC XVI COOH N H	HOOC —— H_3C XI COOH N H

(*segue Tavola I*).

Acidi sottoposti alla ossidazione	Acidi identificati nella miscela di ossidazione	
	Ossidazione con $KMnO_4$	Ossidazione con H_2O_2
HOOC——COOH H_3C XII N H	—	HOOC——COOH H_3C XII N H
H_3C——COOH HOOC XIII COOH N H	H_3C——COOH HOOC XIII COOH N H	H_3C——COOH HOOC XIII COOH N H
HOOC——COOH H_3C XIV COOH N H	HOOC——COOH H_3C XIV COOH N H	HOOC——COOH H_3C XIV COOH N H

PARTE SPERIMENTALE

Preparazione degli acidi metilpirrolici.

Gli acidi metilpirrolici utilizzati nel presente lavoro sono stati ripreparati con i metodi già descritti in letteratura [5], [6], [7], [8], [9].

Per quanto riguarda l'acido 2-metil-3,5-pirroldicarbonico (XI), già noto, si è operato nel modo seguente:

« In un pallone a quattro colli da 150 cm³, munito di agitatore, termo-

---

5) Nicolaus R. A. e Mangoni L. *Sugli acidi pirrolcarbonici*. Nota VII. *Comportamento chimico e cromatografico di acidi C-metil-pirrolcarbonici*. Ann. di Chim., **46**, 847 (1956).

6) Benary E. *Synthese von Pyrrol- und Furan- Derivaten aus Dichloraether, Acetessigester und Ammoniak*. Ber. **44**, 493 (1911).

7) Nicolaus R. A. e Mangoni L. *Sugli acidi pirrolcarbonici*. Nota III. *Su alcuni nuovi acidi derivati dal 2-bromo-3,5-dicarbetossi-4-metilpirrolo*. Gazz. Chim. Ital., **85**, 1378 (1955).

8) Cfr. 1ª citazione della nota [1].

9) Nicolaus R. A. e Mangoni L. *Sugli acidi pirrolcarbonici*. Nota VIII. *Acido 2-metil-3,4,5-pirroltricarbonico*. Ann. di Chim., **46**, 865 (1956).

metro, imbuto separatore e refrigerante a ricadere con tubo a $CaCl_2$, si pongono gr 1,3 di dimetilformammide, quindi si fanno gocciolare 3,5 cm^3 di $POCl_3$; dopo 15 minuti si aggiungono 30 cm^3 di dicloruro di etilene e, a piccole porzioni, 1,5 g di 2-metil-3-carbetossipirrolo [6]) mentre si raffredda in modo che la temperatura resti intorno a 0°. Si addizionano g 4 di $CaCO_3$ precipitato e si innalza lentamente la temperatura regolandosi sullo sviluppo di HCl; si tiene quindi a ricadere per 30 minuti e successivamente, alla miscela di reazione raffreddata a 0°, si addiziona lentamente una soluzione di 14 g di CH_3COONa in 25 cm^3 di acqua. Si elimina il dicloruro di etilene per distillazione, si riprende il residuo con acqua, e si filtra. L'aldeide pirrolica ottenuta viene separata dal $CaCO_3$ per successivi lavaggi della massa solida con etere. Gli estratti eterei riuniti, seccati su $MgSO_4$ e svaporati, lasciano separare g 1,3 di un solido scuro (resa 73%) che, cristallizzato da acqua presenta p.f. 134-135°. Questa sostanza, in base alla sue proprietà è stata identificata come 2-metil-3-carbetossi-5-pirrolaldeide [10]).

180 mg di questa aldeide, finemente polverizzata, si aggiungono sotto agitazione, a 100 cm^3 di NaOH N riscaldati a 100°. Successivamente si addizionano alla miscela 200 mg di $AgNO_3$, finemente polverizzati, a piccole porzioni; terminata l'aggiunta si continua il riscaldamento per 20 minuti, si raffredda e si filtra per separare l'Ag_2O formatosi. Il filtrato, acidificato con H_2SO_4 2N viene estratto ripetutamente con etere, gli estratti eterei riuniti sono seccati su $MgSO_4$ e svaporati. Si separano così 120 mg (resa 71%) di un solido giallo che, cristallizzato da metanolo, presenta p.f. 234-235 dec.; questa sostanza è stata identificata, mediante cromatografia di confronto su carta [fase mobile Etanolo - NH_3 33% - Acqua (20:1:4)], come acido 2-metil-3,5-pirroldicarbonico (XI) [5]).

Ossidazione permanganica degli acidi metilpirrolici.

50 mg dell'acido pirrolico in esame sono portati in soluzione con 0,5 cm^3 di K_2CO_3 2N (se la dissoluzione non è completa si aggiunge ancora qualche goccia di K_2CO_3 2N) poi, a porzioni di 0,2 cm^3, si aggiunge $KMnO_4$ al 3% [11]), controllando che la temperatura non superi i 27°, fino a che la colorazione del $KMnO_4$ è nettamente visibile per 10 minuti. Si distrugge l'eccesso di ossidante con Na_2SO_3, si porta all'ebollizione e si filtra a caldo il biossido di manganese che si lava per tre volte con 1 cm^3 di acqua calda. Il filtrato, raffreddato a 10°, si acidifica nettamente con HCl conc. e, se si ottiene un precipitato, si filtra. La soluzione acquosa si estrae comunque per tre volte con

---

[10]) Fischer H. und Schubert F. *Ueber 2-methyl-3-carbaethoxypyrrol, sein Umsetzung zu einem stabilen Tripyrrylmethan und Tetrapyrrylaethan, sowie weitere Synthesen.* Z. physiol. Chem., **155**, 72 (1926).

[11]) In modo analogo si procede per l'ossidazione con $KMnO_4$ al 5%.

2-3 cm^3 di etere e successivamente per tre volte con 2-3 cm^3 di acetato di etile. Gli estratti dei due solventi sono lavati con 0,5 cm^3 di acqua, seccati su $MgSO_4$, filtrati e svaporati in una provettina (diametro 5 mm., altezza 3 cm.).

In rapporto alla quantità di solido ottenuto si aggiunge una miscela di acqua e alcool 1:1 che va da 0,05 cm^3 a 0,2 cm^3; anche il solido precedentemente filtrato viene portato in soluzione idro-alcoolica. Quindi su un foglio di carta Whatman N. 1 si segnano 6 punti (5 se all'acidificazione non si è avuto precipitato) dove si pone:

a) Soluzione dell'acido metilpirrolico in esame.

b) Soluzione del precipitato avuto all'acidificazione della miscela ossidata.

c) Soluzione dell'estratto etereo della miscela ossidata.

d) Soluzione dell'estratto con acetato di etile della miscela ossidata.

e) Soluzione dell'acido pirrolico che si sarebbe formato se si fosse ossidato il CH_3 a COOH.

f) La miscela di *a*), *b*), *c*), *d*), *e*) [12]).

L'analisi cromatografica (metodo discendente) è stata eseguita in Butanolo - Acido acetico - Acqua (60 : 15 : 25) ed in Etanolo - NH_3 33 % - Acqua (20 : 1 : 4). Come rivelatore è stato usato DZA [13]).

Ossidazione con H_2O_2 degli acidi metilpirrolici.

30 mg dell'acido pirrolico in esame sono portati in soluzione con 0,15 cm^3 di Na_2CO_3 2N. Si aggiungono quindi 0,05 cm^3 di perneozonio Erba diluito 1:1 con acqua distillata. Dopo 6 ore si aggiungono ancora 0,05 cm^3 di perneozonio alla stessa diluizione; trasorse 14 ore dalla seconda aggiunta si diluisce con 0,5 cm^3 di acqua e si acidifica nettamente la soluzione, raffreddata a circa 10°, con HCl conc. Se si ottiene un precipitato si filtra; la soluzione acquosa si estrae comunque per 3 volte con 1,5 cm^3 di etere e successivamente per 3 volte con 1,5 cm^3 di acetato di etile. Si procede poi con le operazioni descritte a proposito dell'ossidazione permanganica.

---

[12]) Le quantità di soluzione da portare sulla carta vengono trovate di volta in volta, con delle cromatografie preliminari, tenendo conto che comunemente sono sufficienti, per ottenere un buon cromatogramma, 0,01 cm^3 di una soluzione al 0,25%.

[13]) Si spruzza il cromatogramma prima con una soluzione del sale di diazonio dell'acido solfanilico e poi, dopo breve tempo, con NaOH 0,2 N come è stato più volte ricordato.

Il colore delle macchie va dal giallo al viola a seconda dell'ambiente più o meno alcalino; pertanto i colori riportati nella analisi cromatografica non possono essere presi in senso assoluto.

Analisi cromatografica delle miscele di ossidazione degli acidi metilpirrolici [14])

Ossidazione permanganica al 3% dell'acido 2-metil-5-pirrolcarbonico (I).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 2 macchie:

Intensa macchia gialla	Rf 0,86	attribuita all'acido (I)
Intensa macchia viola	Rf 0,79	attribuita all'acido (XV)

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 2 macchie:

Intensa macchia gialla	Rf 0,63	attribuita all'acido (I)
Intensa macchia viola	Rf 0,45	attribuita all'acido (XV)

Ossidazione permanganica al 5% dell'acido (I).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 2 macchie:

Intensa macchia gialla	Rf 0,87	attribuita all'acido (I)
Intensa macchia viola	Rf 0,79	attribuita all'acido (XV)

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 2 macchie:

Intensa macchia gialla	Rf 0,63	attribuita all'acido (I)
Intensa macchia viola	Rf 0,45	attribuita all'acido (XV)

Ossidazione con H_2O_2 (1:1) dell'acido (I).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia gialla	Rf 0,87	attribuita all'acido (I)

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 4 macchie:

Intensa macchia gialla	Rf 0,64	attribuita all'acido (I)
Debole macchia gialla	Rf 0,80	non identificata
Debole macchia rossa	Rf 0,59	non identificata
Debole macchia gialla	Rf 0,39	non identificata

Ossidazione permanganica al 3% dell'acido 2-metil-4-pirrolcarbonico (II).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua non presenta macchie rivelabili con DZA.

---

[14]) I risultati dell'analisi cromatografica del precipitato avuto all'acidificazione, dell'estratto etereo e dell'estratto con acetato di etile della miscela ossidata non presentano sostanziali differenze.

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua non presenta macchie rivelabili con DZA.

Ossidazione permanganica al 5% dell'acido (II).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua non presenta macchie rivelabili con DZA.

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua non presenta macchie rivelabili con DZA.

Ossidazione con H_2O_2 (1:1) dell'acido (II).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia gialla Rf 0,84 attribuita all'acido (II)

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca presenta 1 macchia:

Intensa macchia gialla Rf 0,56 attribuita all'acido (II)

Ossidazione permanganica al 3% dell'acido 2-metil-3-pirrolcarbonico (III).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 1 macchia:

Debole macchia rossa Rf 0,22 non identificata

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 1 macchia:

Debole macchia rossa Rf 0,45 non identificata

Ossidazione permanganica al 5% dell'acido (III).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 1 macchia:

Debole macchia rossa Rf 0,27 non identificata

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 1 macchia:

Debole macchia rossa Rf 0,46 non identificata

Ossidazione con H_2O_2 (1:1) dell'acido (III).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 2 macchie:

Debole macchia gialla Rf 0,85 attribuita all'acido (III)
Debole macchia gialla Rf 0,73 non identificata

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 2 macchie:

Debole macchia gialla Rf 0,64 attribuita all'acido (III)
Debole macchia gialla Rf 0,45 non identificata

Ossidazione permanganica al 3% dell'acido 3-metil-5-pirrolcarbonico (IV).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua non presenta macchie rivelabili con DZA.

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua non presenta macchie rivelabili con DZA.

Ossidazione permanganica al 5% dell'acido (IV).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua non presenta macchie rivelabili con DZA.

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua non presenta macchie rivelabili con DZA.

Ossidazione con H_2O_2 (1:1) dell'acido (IV).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua non presenta macchie rivelabili con DZA.

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua non presenta macchie rivelabili con DZA.

Ossidazione permanganica al 3% dell'acido 3-metil-4-pirrolcarbonico (V).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 2 macchie:

Debole macchia rossa Rf 0,83 attribuita all'acido (V)
Debole macchia rossa Rf 0,88 non identificata

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 2 macchie:

Debole macchia rossa Rf 0,56 attribuita all'acido (V)
Debole macchia rossa Rf 0,32 non identificata

Ossidazione permanganica al 5% dell'acido (V).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 2 macchie:

Debole macchia rossa Rf 0,83 attribuita all'acido (V)
Debole macchia rossa Rf 0,88 non identificata

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 2 macchie:

Debole macchia rossa Rf 0,56 attribuita all'acido (V)
Debole macchia rossa Rf 0,32 non identificata

Ossidazione con H_2O_2 (1:1) dell'acido (V).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua non presenta macchie rivelabili con DZA.

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua non presenta macchie rivelabili con DZA.

Ossidazione permanganica al 3% dell'acido 3-metil-2-pirrolcarbonico (VI).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 1 macchia:

Debole macchia viola Rf 0,89 attribuita all'acido (VI)

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 1 macchia:

Debole macchia viola Rf 0,67 attribuita all'acido (VI)

Ossidazione permanganica al 5% dell'acido (VI).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 1 macchia:

Debole macchia viola Rf 0,89 attribuita all'acido (VI)

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 1 macchia:

Debole macchia viola Rf 0,67 attribuita all'acido (VI)

Ossidazione con H_2O_2 (1:1) dell'acido (VI).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 2 macchie:

Debole macchia viola Rf 0,87 attribuita all'acido (VI)
Macchia viola Rf 0,80 non identificata

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 2 macchie:

Debole macchia viola Rf 0,65 attribuita all'acido (VI)
Macchia viola Rf 0,32 non identificata

Ossidazione permanganica al 3% dell'acido 3-metil-4,5-pirroldicarbonico (VII).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua non presenta macchie rivelabili con DZA.

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua non presenta macchie rivelabili con DZA.

Ossidazione permanganica al 5% dell'acido (VII).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua non presenta macchie rivelabili con DZA.

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua non presenta macchie rivelabili con DZA.

Ossidazione con H_2O_2 (1:1) dell'acido (VII).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 1 macchia:

Debole macchia arancione Rf 0,60 non identificata

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 1 macchia:

Debole macchia arancione Rf 0,50 non identificata

Ossidazione permanganica al 3% dell'acido 3-metil-2,4-pirroldicarbonico (VIII).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia viola Rf 0,79 attribuita all'acido (VIII)

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia viola Rf 0,30 attribuita all'acido (VIII)

Ossidazione permanganica al 5% dell'acido (VIII).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia viola Rf 0,80 attribuita all'acido (VIII)

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia viola Rf 0,29 attribuita all'acido (VIII)

Ossidazione con H_2O_2 (1:1) dell'acido (VIII).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia viola Rf 0,80 attribuita all'acido (VIII)

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia viola Rf 0,36 attribuita all'acido (VIII)

Ossidazione permanganica al 3% dell'acido 3-metil-2,5-pirroldicarbonico (IX).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 2 macchie:

Intensa macchia viola Rf 0,81 attribuita all'acido (IX)
Macchia viola Rf 0,34 attribuita all'acido (XVI)

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 2 macchie:

Intensa macchia viola Rf 0,44 attribuita all'acido (IX)
Macchia viola Rf 0,53 attribuita all'acido (XVI)

Ossidazione permanganica al 5% dell'acido (IX).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 2 macchie:

Intensa macchia viola Rf 0,79 attribuita all'acido (IX)
Macchia viola Rf 0,32 attribuita all'acido (XVI)

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 2 macchie:

Intensa macchia viola Rf 0,46 attribuita all'acido (IX)
Macchia viola Rf 0,54 attribuita all'acido (XVI)

Ossidazione con H_2O_2 (1:1) dell'acido (IX).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 2 macchie:

Macchia viola Rf 0,84 attribuita all'acido (IX)
Debole macchia viola Rf 0,60 non identificata

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 1 macchia:

Debole macchia viola Rf 0,50 non identificata

Ossidazione permanganica al 3% dell'acido 2-metil-4,5-pirroldicarbonico (X).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 2 macchie:

Intensa macchia gialla Rf 0,55 attribuita all'acido (X)
Macchia viola Rf 0,35 attribuita all'acido (XVI)

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 2 macchie:

Intensa macchia gialla Rf 0,74 attribuita all'acido (X)
Macchia viola Rf 0,59 attribuita all'acido (XVI)

Ossidazione permanganica al 5% dell'acido (X).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 2 macchie:

Intensa macchia gialla Rf 0,55 attribuita all'acido (X)
Macchia viola Rf 0,36 attribuita all'acido (XVI)

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 2 macchie:

Intensa macchia gialla Rf 0,74 attribuita all'acido (X)
Macchia viola Rf 0,57 attribuita all'acido (XVI)

Ossidazione con H_2O_2 (1:1) dell'acido (X).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia gialla Rf 0,54 attribuita all'acido (X)

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia gialla Rf 0,72 attribuita all'acido (X)

Ossidazione permanganica al 3% dell'acido 2-metil-3,5-pirroldicarbonico (XI).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 2 macchie:

Intensa macchia gialla	Rf 0,80	attribuita all'acido (XI)
Debole macchia viola	Rf 0,32	attribuita all'acido (XVI)

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 2 macchie:

Intensa macchia gialla	Rf 0,50	attribuita all'acido (XI)
Debole macchia viola	Rf 0,59	attribuita all'acido (XVI)

Ossidazione permanganica al 5% dell'acido (XI).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 2 macchie:

Intensa macchia gialla	Rf 0,78	attribuita all'acido (XI)
Macchia viola	Rf 0,33	attribuita all'acido (XVI)

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 2 macchie:

Intensa macchia gialla	Rf 0,48	attribuita all'acido (XI)
Macchia viola	Rf 0,57	attribuita all'acido (XVI)

Ossidazione con H_2O_2 (1:1) dell'acido (XI).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia gialla	Rf 0,79	attribuita all'acido (XI)

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia gialla	Rf 0,49	attribuita all'acido (XI)

Ossidazione permanganica al 3% dell'acido 2-metil-3,4-pirroldicarbonico (XII).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua non presenta macchie rivelabili con DZA.

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua non presenta macchie rivelabili con DZA.

Ossidazione permanganica al 5% dell'acido (XII).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua non presenta macchie rivelabili con DZA.

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua non presenta macchie rivelabili con DZA.

Ossidazione con H_2O_2 (1:1) dell'acido (XII).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia gialla Rf 0,71 attribuita all'acido (XII)

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia gialla Rf 0,75 attribuita all'acido (XII)

Ossidazione permanganica al 3 % dell' acido 3-metil-2,4,5-pirroltricarbonico (XIII).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia viola Rf 0,47 attribuita all'acido (XIII)

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia viola Rf 0,45 attribuita all'acido (XIII)

Ossidazione permanganica al 5% dell'acido (XIII).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia viola Rf 0,44 attribuita all'acido (XIII)

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia viola Rf 0,44 attribuita all'acido (XIII)

Ossidazione con H_2O_2 (1:1) dell'acido (XIII).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia viola Rf 0,44 attribuita all'acido (XIII)

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia viola Rf 0,45 attribuita all'acido (XIII)

Ossidazione permanganica al 3 % dell' acido 2-metil-3,4,5-pirroltricarbonico (XIV).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia gialla Rf 0,43 attribuita all'acido (XIV)

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia gialla Rf 0,25 attribuita all'acido (XIV)

Ossidazione permanganica al 5% dell'acido (XIV).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia gialla Rf 0,45 attribuita all'acido (XIV)

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia gialla Rf 0,24 attribuita all'acido (XIV)

Ossidazione con H_2O_2 (1:1) dell'acido (XIV).

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido acetico-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia gialla Rf 0,43 attribuita all'acido (XIV)

Il cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca-Acqua presenta 1 macchia:

Intensa macchia gialla Rf 0,27 attribuita all'acido (XIV)

RIASSUNTO. — In previsione di ricerche sulla costituzione di sostanze naturali a scheletro pirrolico è stato studiato il comportamento all'ossidazione con $KMnO_4$ e con H_2O_2 della serie completa degli acidi metilpirrolici.

SUMMARY. — Following the research on the natural pyrrolic structure, the behaviour towards oxydation with $KMnO_4$ and with H_2O_2 of the whole series of methylpyrrolic acids was studied.

Storia dell' Orto Botanico di Napoli [1]

(Contributo ad una sintesi della Storia universale della Botanica)

Nota del socio ordinario **Giuseppe Catalano**

(Adunanza del dì 7 febbraio 1959)

Una storia dell'Orto Botanico di Napoli è stata scritta da F. Cavara nel 1910, in occasione della celebrazione del 1° centenario della fondazione di questo nostro Istituto. È corredata da documenti e da foto dell'epoca e contiene il resoconto delle cerimonie svoltesi in occasione dell'inaugurazione del mezzobusto marmoreo del Fondatore, M. Tenore, e dei festeggiamenti relativi [2].

Sono passati, da allora, altri 50 anni densi di progresso scientifico e di avvenimenti sociali e politici di ogni sorta, fra cui ben due guerre mondiali; durante questo mezzo secolo la nostra Istituzione ha tenuto dietro alle rinnovate e sempre crescenti esigenze dei tempi, adeguandosi alle funzioni scientifiche e applicative divenute via via sempre più vaste e complesse, nel settore specifico in cui essa è chiamata ad operare. Ma, come è accaduto in molti altri settori della vita attuale, è sopratutto quest'ultimo decennio, seguito alla conclusione della 2ª guerra mondiale, che si distingue dagli anni di questo stesso nostro secolo che lo hanno preceduto, per la rapidità quasi vertiginosa del cammino ripreso, dopo la interruzione imposta dagli eventi bellici, ossia per le molteplici realizzazioni e novità intervenute e per i nuovi indirizzi di studio che si sono imposti. Per la qual cosa, anche se un tal processo di sviluppo è certamente destinato a continuare, quanto è accaduto in questo decennio è parso sufficiente a giustificare il desiderio di una visione d'insieme su quel che è stato fatto fin'ora, nonchè uno sguardo retrospettivo sulla ragion d'essere degli Orti botanici, sulle condizioni alle quali si è svolta e si svolge ora la loro funzione. Questo ho voluto fare, in continuazione del lavoro di Cavara che, come ho detto, si ferma al 1910; ma nell'accingermi all'opera non ho potuto prescindere da una revisione delle stesse notizie date dal Cavara, alla qual cosa mi ha dato occasione il riordinamento

---

[1] Pubblicata in « Delpinoa », Nuova serie del Bullett. dell'Orto botanico dell'Università di Napoli, Vol. XI, 1958.

[2] F. Cavara. *Celebrazione del centenario dell'Orto botanico e inaugurazione del monumento a* M. Tenore. Bullett. dell'Orto botanico della R. Università di Napoli, Tomo III, 1913.

dei documenti conservati nell'Archivio dell'Istituto. Ne è venuta fuori una ricostruzione « ex novo » delle vicende della vita di tutti i 150 anni di esistenza della nostra Istituzione, sulla base dello studio dei documenti originali; vicende alle quali ho cercato di dare una interpretazione umanistica, in quanto cioè sono state espressione del manifestarsi e del maturare di interessi scientifici ed umani e non limitandomi alla loro semplice riesumazione per il solo gusto di appagare curiosità retrospettive.

Gli Orti botanici sono gli strumenti più recenti e più efficienti creati per sodisfare la naturale necessità che incombe sull'uomo di conoscere le piante. Insieme con gli Erbari, con le collezioni di « exiccata », con disegni ed altri mezzi di documentazione, l'uomo si è in ogni tempo ingegnato a provvedere a questa necessità, secondo il grado di sviluppo delle sue facoltà mentali e dei mezzi materiali di cui ha potuto disporre. A partire dal nostro tempo, spingendo a ritroso l'indagine, si rileva che gli Orti botanici (fatta astrazione da quelli di più recente fondazione, che hanno, per così dire, saltato l'esperienza anteriore) discendono dai così detti « Orti dei Semplici ». Erano questi dei particolari Giardini dove si coltivavano piante medicinali; per lo più erano annessi ad Ospedali, cui fornivano le medicine atte a curare le malattie. Le piante stimate come tali si chiamavano « semplici » e « semplicisti » si nomavano coloro che ad esse attendevano. Tutta la Scienza dei Vegetali si esauriva, si può dire, nello sforzo di conoscere tali piante, trascurando ogni altro vegetale che non avesse una applicazione sanitaria o almeno una qualsiasi utilità, vera o presunta o comunque non suscitasse un interesse sempre più o meno direttamente connesso con l'arte sanitaria.

L'evoluzione dei Giardini dei semplici in Orti botanici destinati all'insegnamento umanistico e, in generale, alla cultura scientifica disinteressata, avvenne proprio in Italia nel sec. XVI. È questo un singolare primato che spetta alla nostra patria, riconosciutoci anche dagli stranieri. Il primo Orto botanico sorto nel mondo è quello di Pisa, il cui anno di fondazione è il 1543; seguì, nell'anno 1545, a distanza di pochi mesi l'uno dall'altro, la fondazione degli Orti botanici di Padova e di Firenze [3]). In quanto a Napoli, va ricordato che in quello stesso periodo di tempo avveniva la fondazione di un « Orto dei semplici » nella località detta « la Montagnuola », sulla collina dei Miracoli, in un luogo cioè, per singolare coincidenza, non lontano da quello dove, due secoli e mezzo dopo, doveva sorgere l'attuale Orto Botanico. Di quest'Orto della Montagnuola parla Bartolomeo Maranta in un libro stampato nel 1559 dal titolo: « Methodi cognoscendorum simplicium »; la fondazione si deve a un munifico patrizio e studioso genovese, Gian Vincenzo Pinelli. Ma fra l'Orto dei semplici e l'attuale Orto botanico, a parte la coin-

---

[3]) Cfr.: Chiarugi A. *Le date di fondazione dei primi Orti botanici del mondo.* Nuovo Giornale Botanico italiano, vol. LX, N. 4, 1953.

cidenza della vicinanza dei luoghi, non vi è alcuna connessione; invero il primo sparì senza lasciare traccia nel 700, *con perdita da commiserarsi*, come si leggeva in una Guida di Napoli del tempo; mentre l'Orto botanico attuale si deve al Governo di S.M. Borbonica degli ultimi anni del secolo XVIII, anche se la sua attuazione pratica avvenne per merito del governo napoleonico, succedutogli nei primi anni del sec. successivo.

Si può quindi considerare la metà del sec. XVI come l'epoca a cui rimontano i primi incerti passi mossi dalle conoscenze umane sul mondo vegetale verso la dignità di una Scienza per sè stante, e ciò sopratutto mediante uno sforzo rivolto alla conoscenza obbiettiva di *tutte* le piante, quale solo gli Orti botanici potevano permettere; e difatti il SACHS inizia la sua « Geschichte der Botanik » proprio dal 1600 [4]). Prima di quest'epoca non vi era che la tradizione della dottrina degli antichi Medici orientali, greci ed arabi, i quali tutti attinsero, come ad una fonte inesauribile, alle opere del sommo Dioscoride. Non è difficile però imaginare in quale stato di confusione, di incertezza e fra quali grossolani errori si dibattesse la cultura botanica del tempo, fondata sulla traduzione dal greco in latino e da questo in lingua volgare dei testi greci ed arabi. Nè sempre potevano essere di valido aiuto a riconoscere le piante i disegni, anche a colori, che accompagnavano le traduzioni ed i commentari, ancorchè quasi sempre fatti con grande accuratezza e senso d'arte. Essendo DIOSCORIDE vissuto nel I secolo d.Cr., stupisce come l'umanità per un così lungo periodo di tempo, e cioè per un millennio e mezzo, non abbia sentito il bisogno o non sia stata in grado di proporsi nuovi metodi di studio di una materia, quale la conoscenza delle piante, che pur doveva riguardarsi di fondamentale importanza, interessando così da vicino la salute umana.

Della conservazione di questo patrimonio botanico lasciatoci dagli Antichi, ancorchè limitato ad una sola categoria di piante, siamo debitori in gran parte ai Monaci dei vari Ordini religiosi che popolarono i Conventi medioevali nelle varie parti del mondo; essi, secondo le regole dei loro Ordini, alternavano le pratiche religiose col lavoro intellettuale e materiale; e molti di essi, fra l'altro, si dedicarono appunto alla trascrizione, alla traduzione ed alla interpretazione dei testi di DIOSCORIDE e in molti casi anche all'accertamento della identità delle piante trattate in quei testi. Cosa questa che ridonda a loro grande merito, poichè l'erudizione può destare ammirazione, ma riconoscere e controllare le piante salutari fu una benemerenza che essi si acquistarono verso il prossimo. Per quest'ultimo scopo, infatti, i Monaci in molti casi esplorarono i territori adiacenti ai loro conventi, erborizzando, come oggi si dice, cioè raccogliendo erbe, confrontandole con quelle descritte nei testi e in qualche caso coltivandole anche in appezzamenti appositi. In

---

[4]) Munchen, 1875: *Histoire de la Botanique* (trad. francese di H. DE VARIGNY), Paris, 1892.

tal modo essi crearono i precursori degli Orti dei semplici e non è dubbio anzi che essi esercitassero l'arte sanitaria in proprio, accrescendo fama e prestigio ai loro Conventi. Celeberrima fu in questo campo in Italia l'Abazia di Montecassino, fondata nel 529 da S. Benedetto da Norcia. « Ora et labora » fu il motto cui s'ispirava la vita quotidiana di quei Religiosi; risulta che essi tenevano un Giardino dei semplici, di cui è rimasta memoria ancor oggi, anche se ora non esiste più come tale. Dall'Abazia di Montecassino si irradiarono durante il Medioevo un gran numero di dotti frati, che diffusero per il mondo, specialmente in Germania, la conoscenza delle piante medicinali già note nei paesi del Mediterraneo.

Ma, a sua volta, questa cultura botanica così circoscritta, e tuttavia sufficiente ai bisogni di una umanità ancora molto dispersa ed assorbita da ben altre cure e lotte per l'esistenza, discese da una cultura più antica, a cui certamente attinsero i Grandi medici che abbiamo sopra citato. Monumento di questa cultura botanica, riferibile ai tre o quattro secoli immediatamente antecedenti all'èra di Cristo, sempre a carattere medico, è per es. la « Rhizotòmica », ossia, letteralmente, l'arte di raccogliere le radici salutari; « Rhizotomòi » si chiamarono le persone che ad essa si dedicavano. Ma è presumibile che doveva trattarsi di personaggi dotati di un certo prestigio, anzichè di semplici scavatori di erbe, ossia di conoscitori delle erbe salutari, se non proprio di Medici. Dell'esistenza di quest'Arte e di questi personaggi sfortunatamente sono pervenute sino a noi solo notizie indirette, ossia semplici accenni contenuti in altre opere che trattavano della materia [5]).

Del IV sec. a.Cr. è un altro insigne monumento della antica cultura botanica, pervenuto invece, almeno in buona parte, fino a noi; vogliamo dire l'Opera di Teofrasto dal titolo « De Historia et causis plantarum libri quindecim ». Abbiamo detto ben a ragione monumento della antica cultura botanica, perchè tale oggi esso legittimamente ci appare anche se non fu certamente questa la intenzione dell'Autore, in quanto l'opera tratta esclusivamente di Agricoltura. Vi è collezionata la sapienza del tempo in materia, con tutti gli errori che inevitabilmente discendevano dalle presunzioni dogmatico-filosofiche, a cui si ispirava la sapienza dell'epoca. Tuttavia non manca, in quest'opera, uno sforzo di spiegare obbiettivamente i fenomeni della vita vegetale. Vi si parla, ad es., ripetutamente, della trasformazione del grano in loglio, fenomeno che era considerato come una maledizione divina; ma la causa di esso è da Teofrasto interpretata scientificamente, come dovuta a una corruzione dipendente da eccesso di umidità circolante nel terreno. Come si vede, non si aveva la minima idea della esistenza autonoma delle specie vegetali, quali oggetti per sè stanti della Natura; le erbe spontanee si pensava che fossero generate direttamente dalla terra e ne costituivano quasi

---

[5]) Cfr.: K. Hummel, *Herkunft und Geschichte der pflanzlichen Drogen*. Stuttgart, 1957.

un modo di essere dello strato superficiale, sotto l'azione dell'aria e della luce, quasi come lo è la schiuma che ricopre la superficie delle onde sotto l'azione del vento. E quanto alle piante che dànno cibo od altra utilità, a cominciare dal grano, e delle cure che ad esse erano dovute, esse erano considerate come doni degli Dei e quindi come delle realtà di carattere mistico. La conservazione e la cura di siffatti doni si attuava attraverso riti e cerimonie propiziatrici, che facevano parte integrante dell'Agricoltura; versetti e precetti dommatici stavano alla base della tecnica agraria del tempo; per conseguenza l'Arte dell'Agricoltura, che pure nell'antichità e nel Medioevo ebbe momenti di notevole splendore, per merito di Principi o Imperatori, ebbe scarsissima influenza sul sorgere di una Scienza autonoma dei Vegetali, che possa considerarsi come l'antenata della Botanica. Più legittimamente questo carattere deve essere attribuito a quella vaga conoscenza, costituita dai nomi che davansi alle erbe od alle parti usate per curare le malattie, o che fornivano essenze o balsami utili o alle quali comunque si attribuivano determinate virtù vere o presunte. Tali nomi si tramandavano oralmente, di generazione in generazione; risulta che di tali erbe e prodotti si faceva commercio presso gli antichi popoli nomadi dell'Oriente; alcuni dei nomi coi quali venivano indicate si ritrovano ancor oggi, almeno come radicale, del nome con cui si designano le stesse piante. Null'altro è possibile dire con sicurezza circa la cultura botanica presso queste antichissime civiltà umane, se non che, con tutta probabilità, essa si esauriva nella nomenclatura che permetteva di distinguere e di tramandare la conoscenza delle piante comunque utili alla salute.

Non sarebbe esatto dire quindi che la Botanica esiste solo da 3 o 4 secoli a questa parte, come vuole il SACHS. Questa Scienza in realtà ha avuto in ogni tempo i suoi cultori, i suoi istituti, i suoi monumenti; la loro esistenza testimonia eloquentemente l'eterna lotta che l'Uomo ha sempre sostenuto per conoscere le forze e gli oggetti della Natura, per poterle controllare ed assoggettare ai suoi bisogni; e fra le cose della Natura, che sono oggetto di questo diuturno sforzo, le piante non sono certo le meno importanti.

Ma ritorniamo alla Storia dell'Orto Botanico di Napoli, che ci ha dato lo spunto per questa scorribanda fin nel più lontano passato della Botanica. Per questo essa è diventata — come ho detto nel sottotitolo — un piccolo contributo alla Storia universale della Botanica. Il travaglio evolutivo di questa nostra Istituzione, rivelato dalla esposizione delle sue vicende storiche, non sempre liete, dimostra agevolmente come la necessità di conoscere le piante si è, nel nostro tempo, enormémente dilatata e riguarda ora tutto il mondo dei viventi vegetali di ogni ordine e grado, che popolano il mondo sotto tutte le latitudini, indipendentemente dalla loro utilità immediata. Questa necessità esige oggi l'uso di metodi di indagine che prima non si pensavano neppure, quali sono suggeriti dal progresso di tutte le altre scienze e

di una tecnica sempre più raffinata; e pertanto gli Orti Botanici moderni, oltre alle collezioni viventi, debbono avere reparti di specializzazione, Laboratori, attrezzature chimico-fisiche moderne e modernissime, biblioteche e sopratutto una organizzazione intesa a mantenere rapporti internazionali, la qual cosa oggi rappresenta una condizione « sine qua non » per il loro funzionamento.

I 150 anni di storia del nostro Orto Botanico sono stati divisi in periodi e sottoperiodi, che si denominano dalle Personalità che ressero le sorti dell'Istituto durante i periodi e sottoperiodi medesimi. Ve n'è uno iniziale, che s'intitola da M. TENORE, il Fondatore, uno di mezzo, in cui si susseguirono alla Direzione dell'Istituto i Professori G. GASPARRINI, V. CESATI, G. A. PASQUALE e F. DELPINO; ed un periodo moderno, in cui ressero le sorti dell'Istituto i professori F. CAVARA e B. LONGO. L'ultimo capitolo è dedicato, come dicevamo in principio, al decennio seguito alla conclusione della seconda guerra mondiale e ricorda il lavoro fatto per la ricostruzione dalle rovine e le molteplici innovazioni introdotte, sia nella struttura del Giardino sia nella organizzazione dei servizi didattici e della ricerca scientifica. Naturalmente siamo ancora ben lontani dall'aver appagato, da questo punto di vista, ogni aspirazione; ma l'importante è che l'Istituto si sia rimesso in cammino. Quattro cartine topografiche ci presentano il Giardino all'epoca della fondazione (1818), alla fine del periodo di mezzo (1910), alla fine del periodo moderno (1940) e l'Orto Botanico attuale (1958), mentre 12 belle vedute fotografiche ci ricordano alcune delle più recenti innovazioni. Chiude il volume un paragrafo dedicato all'avvenire degli Orti Botanici, ai pericoli che, purtroppo, li minacciano, ai rapporti con le Città in cui sorgono ed alle riforme che una lunga esperienza, fatta dai più grandi Orti Botanici d'Italia, indica come altamente desiderabili, affinchè questi insigni monumenti della cultura nazionale non solo siano conservati e protetti, ma possano inserirsi sempre più e meglio nella coscienza nazionale e stare degnamente alla pari coi più grandi Istituti del genere stranieri.

RIASSUNTO. — I più antichi Orti botanici del Mondo discendono dai « Giardini dei semplici », ossia da istituzioni che avevano per scopo la conoscenza e l'uso delle piante salutari. Analogamente, i più antichi monumenti conosciuti della cultura botanica umana concernono sempre piante medicinali o comunque dotate di virtù, vere o presunte, in rapporto con la tutela della salute umana. L'agricoltura ebbe scarsa influenza sul sorgere della Botanica come scienza autonoma dei Vegetali.

L'evoluzione dei Giardini dei semplici in Orti Botanici avvenne in Italia. Anche a Napoli, verso la metà del sec. XVI, fu creato un Giardino dei semplici nella località detta « la Montagnuola »; tuttavia l'Orto botanico attuale, di cui l'A. tratteggia la storia, fu fondato indipendentemente al principio del sec. XIX.

SUMMARY. — The oldest Botanic Gardens in the world derive from « Hortis simplicium », that is to say from Institutions that had as object medicinal plants knowledge and utilization. Like-wise, the oldest known monuments of human botanic culture concern

always medicinal plants or provided with virtues however, true or supposed, in relation with human wealth's tutelage. The Agriculture had scarce influence on beginning of Botany as autonomous Science of Vegetals.

The evolution of « Horti simplicium » into Botanic Gardens happened in Italy. On the middle of sexteenth century in Naples also was created a « Hortus simplicium » in the place called « La Montagnuola »; however real Botanic Garten, whose history is delineated by the Auctor, was founded in the beginning of nineteenth century, indipendently.

Contributo alla sistematica delle frane

Nota del socio corrispondente **Francesco Penta**

(Adunanza del dì 7 febbraio 1959)

Si premette che, in materia di *frane in Italia*, la monografia di Roberto ALMAGIÀ, pubblicata circa cinquanta anni or sono, resta fonte preziosa ed opera insuperata per completezza di trattazione, per rigore scientifico e per efficacia di impostazione.

Lo scrivente ha cercato di evitare le classifiche dei movimenti franosi nel trattarne l'argomento dal punto di vista tecnico-scientifico ed in campo didattico; ma tuttavia una classifica, oltre che insostituibile base nell'insegnamento, si è confermata, ancora una volta necessità della ricerca scientifica e della tecnica operativa.

Il tentativo di aggirare l'ostacolo della classifica naturale delle frane, ripiegando su semplici elenchi fallisce o, comunque, si rivela illusorio: l'ordine seguito in una elencazione — anche se a puro scopo mnemonico — implica un criterio classificatore.

Ciò va dichiarato anche perchè da tempo Carlo TERZAGHI è alquanto severo verso i tentativi di classifiche in materia. Ma, anche prescindendo dalla funzione delle classifiche in generale nelle scienze, si constata che, all'atto pratico, neanche il TERZAGHI sfugge ad impliciti ordini sistematici, allorchè elenca i tipi di frane (1929) e le loro cause (1950).

Alcuni autori che posteriormente hanno ripreso l'argomento nulla aggiungono di sostanziale a quando dice con tutt'altra competenza ed autorità il TERZAGHI.

In una nota su *La Ricerca Scientifica* (**26**, pp. 833-7) nel 1956 lo scrivente pubblicò uno schema di classifica delle frane, nel quale distingueva quattro tipi di dissesti franosi, quali comunemente sono intesi, raggruppandoli in *a*) *frane* o movimenti (e spostamenti) prevalentemente o essenzialmente orizzontali, e *b*) *subsidenze* o spostamenti esclusivamente verticali.

Includeva nelle frane anche i movimenti orizzontali minori, lenti, continui e poco percettibili fra cui alcuni « creep » degli anglo-americani. Fra i tanti sceglieva come fattore dominante della classifica la preesistenza, la neoformazione o l'assenza di una superficie di distacco (e scorrimento).

Nel redigere il quadro prescindeva dalla *sede del disturbo causale*, dal *comportamento* (« rigido », plastico, liquido, frammentario incoerente o an-

che misto) del materiale e del *punto di osservazione* e considerava i soli dissesti in superficie.

Tale quadro, alquanto modificato, si riporta nella Tabella 1. A titolo di esempio, nell'accluso elenco si raccolgono alcune delle numerose denominazioni usate nella letteratura per indicare i casi di frane che rientrano più o meno immediatamente in ciascuno dei quattro tipi (o categorie) della tabella.

È opportuno, intanto, ricordare che con i nomi adoperati i vari autori tendono a mettere in rilievo qualcuna soltanto delle numerose caratteristiche di un movimento franoso: ciascuna delle quali assume importanza maggiore o minore secondo il punto di vista o criterio classificatore.

Cambiando punto di vista, un tipo individualizzato in una classifica può ripetersi più volte in un'altra; viceversa, nella stessa categoria di una classifica possono rientrare più tipi dell'altra.

È da rilevare ancora che da oltre due secoli gli studi teorici e sperimentali in materia si sono quasi polarizzati sul secondo tipo: sul tipo, cioè chiamato qui per convenzione *scoscendimento* e che abbraccia le frane nelle quali la superficie di distacco non preesiste, ma si genera e si manifesta con il movimento franoso stesso.

È da notare, infine, che il « *franamento lungo una superficie preesistente* » la quale funzioni come « *piano inclinato* » rappresenta soltanto uno dei numerosi casi che si presentano in natura e non è il più diffuso o frequente.

Per estendere l'esame ad un maggior numero di tipi di frane lo scrivente ha elaborato il quadro sinottico della Tabella 2, considerando anche qualche recente messa a punto dell'argomento.

Ha assunto, perciò, come criteri classificatori, anzitutto, la *sede* del disturbo con la *direzione predominante* del *movimento*, poi l'*inclinazione* del piano di campagna ed il *comportamento* dei terreni interessati ed, infine, nei casi nei quali interviene, la *superficie di distacco* (e scorrimento) con qualche suo carattere essenziale; ha compreso anche *cedimenti* di manufatti e frane composite.

La tabella è limitata ai soli *casi generici* più significativi; i particolari di questa nuova classifica con le relative illustrazioni formano oggetto di comunicazioni preparate dallo scrivente per il Convegno Geotecnico che si terrà a Padova nel prossimo maggio.

Chi scrive si riserva di specificare i casi generici che ha elencato, augurandosi che i suoi lavori, anche se dedicati ad alcuni soltanto dei numerosi aspetti della complessa fenomenologia delle frane, apportino un contributo all'approfondimento degli studi sull'argomento.

Roma (S. Pietro in Vincoli), Centro di Studio per la Geologia Tecnica del C.N.R. presso l'Istituto di Geologia Applicata e Giacimenti Minerari dell'Università (Fac. di Ingegneria), 4 febbraio 1959.

DENOMINAZIONE DELLE FRANE DISTINTE IN BASE ALLA TABELLA 1 *)

TIPO 1. — FRANE CON SUPERFICIE DI DISTACCO (φ) PREESISTENTE.

1A) Frane di slittamento (o scivolamento) semplice: *fluimenti di assestamento o cadute di sabbia* (Setzungsfliessungssandfall e Rutsch. durch Setzungsfliessungen di K. Terzaghi), *fr. di distacco* (De Marchi), di *roccia* (Rotigliano), di *roccia lapidea stratificata su strato meno resistente, argilloso, lubrificato* (M. Neumayr), di *schiacciamento* (Mariani), di *scivolamento* (Almagià, Principi, Nicotera), di *scivolamento di materiale lapideo* (Felsrutschungen) (Heim), di *scivolamento di rocce stratificate e fessurate* (Maresca), di (o per) *scorrimento di rocce « tenaci » sul letto argilloso* (Trabucco), *fr. translazionali* (Krynine e Judd), *scivolamento di rilevati* (Backofen), *scoscendimenti per rammollimento del sottostrato* (Stoppani), *abschiebender, wandernder Berg* (tipo Flöha, Sassonia, sec. Keil), *Bergstürz.* (Bendel), *Erdrutsch. felsiger Gesteine* (Knorre ed altri), *Felsrutsch.* (Heim, Braun), *Gleitrutschungen* (Lehmann), *Rockslides* (frana di roccia di Schultz e Cleaves), *Rutschung* di Pascha Liman (sec. Terzaghi), *scivolamenti gravitativi* della formazione detta delle « argille scagliose » di importanza regionale e d'origine tettonica (in parte).

1B) Frane per abbandono di sede (in uno stesso corpo).

1B a) Frane secondo superfici preesistenti per *distacchi di blocchi lapidei* (v. anche *b* e *d*): *distacchi di crostoni, fr. di crollo* (Nicotera) di *distacco* (De Marchi), per *fratturazione* o *rovinio da fratturazione* (Berstungsbruch di Keil) e *spostamento e crollo* di blocchi lapidei (già isolati) per effetto di insolazione, variazioni di temperatura in genere o spinta idrostatica (v. Terzaghi), di *scivolamento di rocce stratificate e fessurate* (Maresca).

1B b) *Frane di rocce lapidee*: *cadute di roccia lapidea* (Rockfalls di Schultz e Cleaves), fr. di *crollo di roccia lapidea* (Almagià, Nicotera), di *roccia* (Rotigliano), di *roccia* (Felssfürze di Baltzer, rockslides di Schultz e Cleaves), di *roccia litoide* (M. Neumayr), di *roccia litoide per scalzamento al piede* (Neumayr), di *roccia solida* (*movements of solid rock* di Howe), di *crollo di materiale lapideo* (Heim), per *crollo di roccia lapidea* (Almagià), di *scalzamento* (Principi).

1B c) *Frane di materiali sciolti*: *smottamenti di coltre superficiale* (Trabucco), *fr. di detrito* (*movements of detritus di* Howe, di *disgregamento* (Issel), di *disgregamento o di crollo* (P. Principi), di *disgregazione meccanica* (L. Mannozzi-Tonini), di *roccia «sciolta»* (Neumayr, debris slide di Schultz e Cleaves), per *rotolio di materiale sciolto* (Schuttstürze di Heim), *per rotolio di materiale sciolto incoerente* (Almagià), di *scivolamento di terreni sciolti* (Maresca), di *terra* (Baltzer), di *terra affiorante* (Rotigliano), *scoscendimenti per incoerenza* (Stoppani).

1B d) *Frane provocate da sottoscavi* (naturali o artificiali) (v. anche *c*): *fr. di ammollimento* (Issel, Mariani), di *cedimento* o di *ammollimento* (De Marchi, Principi), di *crollo* (Nicotera), di *erosione al piede* (C. S. Fox), di *scalzamento* (Issel, Mariani), per *difetto di appoggio* (Maresca), *scoscendimenti per eros.* (Trabucco), *sc. per eros. del sottostrato* (Stoppani).

1B e) *Frane di tipi vari*: *absturzdrohende Felswand* (Fickert e Müller), *Berg-*

*) Fra parentesi sono citati gli autori che le hanno definite.

sturz (Bendel), *Berstungsbruch* (rovinio di Keil), *Fesstürze* (fr. per crollo di materiale lapideo, di Heim).

TIPO 2. — FRANE SECONDO SUPERFICI DI NEOFORMAZIONE O POTENZIALI: SCOSCENDIMENTI.

2*A*) Scoscendimenti in genere. — Rientrano qui in parte i cosidetti *scivolamenti gravitativi* delle « argille scagliose » (v. *1A*) ed i seguenti tipi: *Erdrutschungen* (di Bendel), le *frane di cedimento* (De Marchi), di *ammollimento* (Mariani), di *ced. o di amm.* (Principi), di *plasticizzazione* (Maresca, in parte), di *scivolamento* (Issel, Principi, Schuttrutschungen di Heim), di *smottamento* (Trabucco),, *Rutschungen* (Bendel) e gli *scoscendimenti di massa* o *frane di taglio* (slumps o shear slides di Schultz e A. B. Cleaves, Rotigliano, Maresca, ecc.).

2*B*) Scoscendimenti in rocce sciolte coerenti o incoerenti (scos. pr. d.). — *Abbassamenti di versante per scoscendimenti interessanti anche la base* (per plasticizzazione della base), *base failure* (sc. di terreni sciolti coerenti che tagliano in parte anche il terreno al disotto del pendio), *distacchi concoidi* (Muschelaubrüche di Stiny), *Erdrutschungen* (Rutschungen) nel senso di sc. di terra in genere (Bendel), *frane di detrito* (*movements of detritus* di Howe), di *roccia sciolta* (Neumayr), *fr. o cadute di sabbia* (Sandfall di Keil), di *scivolamento di materiale sciolto* (Schuttrutschungen di Heim), di *scorrimento di materiale sciolto* (Almagià), di *taglio* (*slump shear slide* di Schulz e Cleaves), di *terra* (Erdschlipfe di Baltzer), di *argilla* (Rotigliano), di *scivolamento di materiale sciolto* (Schuttrutschungen di Heim), di *scorrimento di materiale sciolto* (Almagià), *rotational slides o slumps* (scoscendimenti tipici con φ curva), terminanti a valle in *earthflow* (bulge, rifluimento) (di Sharpe, Krynine e Judd), *scoscendimenti* a monte e spinta (anche verso l'alto) *del terreno a valle che contrasta il movimento* (di Keil), gli *scoscendimenti di terreni sciolti* analizzati da Backofen, Bonte, ecc., *sc. multipli,, retrogressivi, progressivi, successivi*, ecc., *sc. per asportazione di contrasto* (sostegno, lateral support), *sc.* (Rutsch.) *per impregnazione d'acqua della base di rilevati* (Terzaghi), *sc. per incoerenza* (Stoppani), per « *schiacciamento* » o « *ammollimento* » (Zerdrückung, Ausquetschung ecc , pressure of cliffs ecc.) *della base, sc. rotazionali di base* (scoscendimenti lungo una superficie che si sviluppa tutta o quasi nel sottosuolo; base failure, cioè, in cui è più sviluppata la parte sepolta), *sc. tabulari* (lastriformi, *slab slides*) con o senza « ridossi » (bulges, earth flows terminal), *sc. tabulari retrogressivi* (il primo, più a valle, causa quello più a monte e così via), *sc. translazionali* (con φ piana, slab slides di Krynine e Judd), *slabs* (sc. di masse lastriformi, traslational slides, slab), *slides* (sc. in terreni sciolti), *slope-failures* (sc. di terreni sciolti coerenti, che s'arrestano al pendio).

2*C*) Scoscendimenti di terreni sciolti per eccesso di inclinazione del pendio (naturale o artificiale). *Erdrutschungen* (Bendel), *frane di detrito* (*movements of detritus* di Howe), di *roccia « sciolta »* (Neumayr), di *scivolamento* (Issel), per *scivolamento* (Schuttrutschung di Heim), per *smottamento* (Trabucco), *Schlipfungen* (o *Rutschungen* di Backofen), *sc. di massa* (Rotigliano, Maresca), di *massa* (shear slides di Schultz e Cleaves), per *incoerenza* (Stoppani).

2*D*) Scoscendimenti in genere dovuti a scalzamento (indebolimento, incisione, sottoscavo, ecc.) al piede del pendio in rocce di ogni tipo. *Dirupo-scoscendimenti* (sc. per erosione della riva o sponda, Erdrutschungen o Rutschungen per Unterspülung des Ufers, Erdrutschabsturz ecc di Knorre, Abramow e Rogosin), *Einschnittrutschungen* (sc. per incisione al piede di Terzaghi), *frane di scalzamento* (Mariani, Principi), fr. per *sc.* (Trabucco), fr. per *sc. per erosione idrica* (L. Mannozzi-Torini), *scivolamenti lenti di rocce « sciolte »* (Neumayr), *sc. per erosione al piede*

(STINY), per *rammollimento ed erosione del sottostrato* (STOPPANI), *smottamenti* (ROTIGLIANO, APPIANI, MARESCA).

2E) Scoscendimenti di formazioni lapidee dovuti a scalzamento (indebolimento, incisione, sottoscavi, ecc.) al piede proprio o delle formazioni di muro. *Distacchi di blocchi o crostoni, frane di cedimento* (ALMAGIÀ), di *crollo di materiale lapideo* (Felsstürze, HEIM), di *crollo di roccia lapidea* (ALMAGIÀ), di *roccia* (BALTZER, ROTIGLIANO), di *roccia lapidea* (rock slides di SCHULTZ e CLEAVES), di *roccia litoide* (NEUMAYR), di *roccia solida* (movements of solid rock di HOWE), di *scalzamento* (ISSEL, MARIANI, PRINCIPI), di *scoscendimento* (TRABUCCO), per *difetto di appoggio* (MARESCA), *Rutschungen* (BENDEL), *sc. per erosione del sottosuolo* (STOPPANI).

2F) Scoscendimenti di rocce sciolte sotto l'azione della spinta idrostatica (o sottopressione lungo la superficie potenziale di scoscendimento) (effetto di drowdown di TERZAGHI) o per perforazione operata dall'acqua sotterranea in pressione (per *breakthrough* di KRYNINE e JUDD).

2G) Scoscendimenti provocati dalla spinta idrodinamica dell'acqua sotterranea che comprendono: *sc. per pressione idrodinamica dell'acqua sotterranea in corrispondenza di brusche variazioni di pendio* (tipo di slab slide di KRYNINE e JUDD) e *sc. per effetto della corrente idrica emergente su una scarpata* (hydrostatische Druckwirkung in durchströmten Böschungen di TERZAGHI, 1929).

2H) Scoscendimenti per fluidificazione del sottosuolo, detti in parte *Tageneinbruch per « corrente sotterranea di sabbia acquifera »* di TERZAGHI e altri sc. dovuti a fenomeni simili provocati da incisione di falde acquifere o dal loro pompaggio anche molto a valle della parte di pendio che poi scoscende. A questo fenomeno — della fluidificazione del sottosuolo — insieme con quello della plasticizzazione non si è dato molto peso nel passato; è un fattore determinante di frane non raro, ma non sempre evidente. La sua mancata considerazione rende inoperanti molte classifiche di frane.

TIPO 3. — FRANAMENTI DI MASSE SCIOLTE (PER LO PIÙ PLASTICHE) SENZA UNA SUPERFICIE DI DISTACCO O DI SCORRIMENTO, i quali comprendono molti fr. detti di *scivolamento di materiale sciolto* come, per es., alcune *Schuttrutschungen* di HEIM.

3A) Lame superficiali e lame in genere (l.). *Colamenti di rovinio, creeps e soil creeps, frane ad uncino* (*Hackenwerfen, terminal creeps, fauchage, balancement des couches, disposition en crochet, settling creeps, outcrop-curvatures, Hakenschlagen durch Abwärtsgleiten des Schuttes* ecc., per cui vedi anche G. B. DAL PIAZ), *creeps multipli* (come i creep di detrito di falda alimentati da frane o cadute di roccia e che a valle passano a *soil creep* sotto la spinta dei primi, SCHULTZ e CLEAVES), *fr. di detrito di falda limoso* (*Rutsch. in lehmigem Bergschutt*) o *colamenti di rovinio* (*Berstungsfliessungen, Abfliessungen*) di TERZAGHI, fr. di *afflosciamento* del materiale di rilevati, di *ammollimento* (MARIANI), di *cedimento* (DE MARCHI), di *cedimento* o di *ammollimento* (PRINCIPI), di *« roccia sciolta »* (NEUMAYR), per *colata* (TRABUCCO), per *plasticizzazione* (MARESCA), di *scivolamento di materiali incoerenti* (ALMAGIÀ), *lame di* ALMAGIÀ; *rovina di rilevati per « afflosciamento »* con *rifluimenti* manifestantisi come lame superficiali sulle scarpate (BONTE, BACKOFEN), *scivolamenti gravitativi d'origine tettonica* (in parte), *slide falls* (tipo Turtle Mountain, sec. KRYNINE e JUDD), *soil creeps* (l. di terreno sciolto a grana fine anche se già trasformato in terreno vegetale), *talus creeps* (l. di detrito di falda).

3B) Lame o frane di lento colamento plastico di potenti masse, spesso eterogenee, miste dall'argilloso ai grossi fram-

menti lapidei (tipo « argille scagliose »). *Colate di argilla fluidificata* (flows of liquid clay, clay flows di argilla d'alta « sensitività » di KRYNINE e JUDD), *colamenti franosi o Rutschungsfliessungen* (di « argilla viva » di KEIL), frane di *ammollimento* (MARIANI), di *cedimento o di ammollimento* (PRINCIPI), « *di terra* » (ROTIGLIANO), per *colata* (TRABUCCO), per *plasticizzazione* (MARESCA), per *scivolamento di materiale sciolto* (*Schuttrutschungen* di HEIM, per *scorrimento di materiale sciolto* (ALMAGIÀ), *scivolamenti* (*o frane*) *delle argille scagliose* (BRAUN), *scivolamenti gravitativi* (delle « arg. sc. »).

3C) Lenti colamenti in rocce argillose superficialmente scoverte (simili al *3A*, ma proprie dei terreni argillosi non « induriti ») comprendenti: *fr.* di *ammollimento* (MARIANI), di *scivolamento* (PRINCIPI), di *sciv. di materiale sciolto* (*Schuttrutschungen* di HEIM), « *di terra* » (ROTIGLIANO), per *scorr. di materiale sciolto* (ALMAGIÀ).

3D) Dissesti franosi di manufatti su pendii per inzuppamento del terreno di fondazione o *fr.* di *ammollimento* di MARIANI e PRINCIPI, *fr. di terra* di ROTIGLIANO, ecc.

3E) Fluimenti verso l'alto (flows, earthflows) di materiale franato più a monte chiamati anche: *fr.* di *ammollimento,* di *scivolamento,* per *colata,* di *terra* (TRABUCCO, PRINCIPI, ROTIGLIANO ecc.), *formazione di ridges o bulges per schiacciamento del terreno di base,* di rilevati, « *a picchi* », *pressure of cliffs*) ecc.

TIPO 4. — SUBSIDENZE CONSISTENTI IN AFFONDAMENTI (*4A*) E SPROFONDAMENTI (*4B*). I limiti fra i due gruppi e le frane dei precedenti tipi non sempre sono netti: molte subsidenze (*sub.*) sono dissesti dovuti a instabilità del sottosuolo detti da alcuni *frane di sottosuolo.*

4A) Subsidenze e cedimenti per avvallamento, affondamento, abbassamento, depressione del terreno. Senkung, surbaissement, ecc.: *afflosciamento di rilevati per schiacciamento del terreno di base affondamenti di rilevati in terreno compressibile* (ROTIGLIANO, MARESCA), *aff. di rilievi per schiacciamento della base « molle » non contrastata* (o i cui rifluimenti sono, mano a mano, asportati dalle acque) (Cliff pressure, pressure of cliff, Ausquetschungen ecc.), *aff. per compressione del sottosuolo, aff. per elevata compressibilità del terreno « di base », avvallamenti per crolli di sotterranei, avv. per trascinamento di materiali sciolti verso vuoti sotterranei, cedimenti dovuti a scavi o a pompaggi* (KRYNINE e JUDD), *depressione a bacino* (basin-like depression), *depressioni laterali per tagli di trincee o fosse in terreni sciolti tipo argilloso* (KEIL), *dissesti per cedimenti disuniformi delle fondazioni superficiali su terreni a grana molto mista e poco o niente costipati, diss. per inzuppamento del terreno di base o di fondazione, diss. del rilievo per variata pressione dell'acqua sotterranea, rovina di rilevati appoggiati su terreni poco consistenti* (BACKOFEN, KRYNINE e JUDD), di *sottos.* dovute ad eruzioni d'acqua da lenti acquifere racchiuse nel sottosuolo e compresse per aggiunta di carichi (Grundbrüche di KEIL), di *sottos. dovute a rammollimento* (plasticizzazione fino a fluidificazione) *delle argille di base affioranti* (BONTE, KNORRE, ecc.), per *fluidificazione del sottos. dovute a correnti sotterranee di sabbie acquifere in seguito a pompaggio* (TERZAGHI), per *fluidificazione del sottos.* (Fliessrutschung. di LEHMANN), per *plasticizzazione del sottosuolo* (Kriechrutschung. di LEHMANN, fr. di sottos.), per *schiacciamento del sottos.* (Erdrutsch. per Zerdrück. di KNORRE ecc., *fr. di sott.*), *spostamenti* (Verdrängungen) di *masse plastiche molli* (TERZAGHI), *subsidenza in fase di conca, catino, truogolo* (cuvette, flat trough), *sub. in fase di imbuto a fondo chiuso* (a entonnoir, funnel), *sub. in fase di scodella appiattita* (en assiette plate, flat-bowl di RELLENSMANN e WAGNER), *subsidenza per fluidificazione del sottos. dovuta a forti e rapide escursioni della falda idrica sotterranea, sub. tabulare* (slablike) *dovuta a coltivazione mineraria sotterranea* (KRYNINE e JUDD).

4B) Sprofondamenti (*spr.*). *Dissesti di fabbricati fondati superficialmente sulle testate affioranti di strati facilmente erodibili da parte delle acque superficiali, frane di roccia litoide provocata da escavazioni minerarie in sotterraneo* (NEUMAYR), *fr. miste* (per sprofondamento sopra scavi minerari di HOWE), fr. per *sprofondamento* (BRAUN, TRABUCCO, MARESCA), *scoscendimenti* (con crollo) per *indebolimento della base dovuto all'apertura o esistenza di cunicoli sotterranei, sprofondamenti, besondere Bergstürze* (HEIM), *spr.* (Erdfälle di GUNTHER), *spr. imbutiformi per crolli sotterranei, spr.* (o anche semplici avv.) *in superficie dovuti a « fornelli » in galleria, spr. per trascinamento di materiale sciolto verso vuoti sotterranei, subsidenze varie* di SCHULTZ e CLEAVES e di KRYNINE e JUDD).

RIASSUNTO. — Si ricorda l'insuperabile apporto di ALMAGIÀ all'argomento delle frane in Italia. Si accenna alla critica di TERZAGHI in merito alla tendenza diffusa di classificarle, ma si riconosce la necessità di una loro sistematica, anche se di difficile realizzazione.

Rilevato che gli studi a carattere meccanico si concentrarono per lo più sul tipo di franamento dei terreni sciolti caratterizzato dalla neoformazione di una superficie di distacco e constatato, d'altra parte, che non in tutte le frane — in atto o avvenute — preesiste una superficie di slittamento, si mostra (con una tabella) come, in rispetto a tali superfici in genere, siano da considerare altri casi diffusi ed importanti.

Ciò posto, si presenta un quadro d'assieme dei movimenti franosi (compresi i cedimenti e le subsidenze) mirante a distinguerne numerosi tipi e sistemato, perciò, in base a: sede del disturbo che provoca il « movimento », inclinazione del pendio, direzione prevalente del moto, meccanismo della dislocazione e caratteristiche delle superfici di distacco e di scorrimento.

Nell'intento di svincolarsi dalle insidie dovute all'ambiguità del linguaggio tecnico (molto pronunziata in questo settore), per la massima parte i tipi distinti si sono schematizzati in schizzi grafici (« stilizzati »).

Un elenco, appositamente redatto, delle denominazioni più frequenti nella letteratura sulle frane, mostra quanto poco utile sia in campo scientifico-tecnico la terminologia esistente.

SUMMARY. — The A. gives a brief account of the valuable contribution by ALMAGIÀ to the study of landslides in Italy.

He mentions the TERZAGHI criticism about the tendency to classify landslides, but recognises the need of a classification of such phenomena, however difficult it can be.

The A. remarks that the mechanical studies are mostly concerned with landslides in soils and the formation of a surface of failure.

The A. points out that many landslides do not take place along an existing surface of sliding. He, moreover, demonstrates that many other important types of movements are to be considered, if surfaces of sliding are taken into account.

In a comprehensive table, the A. presents the types of landslides (including settlements and subsidence) with the aim of distinguishing among them.

This table is arranged taking into account: seat of the disturbance causing the movement, inclination of the slope, prevailing direction of the movement, mechanics of the displacement and characteristics of the surface of failure and sliding.

In order to avoid misunderstandings depending on the ambiguity of the technical language the most of the various types of landslides are schematised with sketches.

The A. gives a list of the terms which are usually employed in technical literature on landslides and demonstrates the little usefulness of the existing terminology in the technical and scientific fields.

Tab. 1 - Quadro sinottico di movimenti franosi distinti in base alla superficie di distacco (e scorrimento, φ)

1° Tipo - superficie, φ , preesistente con scorrimento, cioè, lungo discontinuità preesistenti; prevalenti traslazioni secondo direzione (1) qualsiasi, per lo più rapide ed improvvise: frane, distacchi, fluimenti (liquido-viscosi), "mure". colate di lave, di fango, di detriti, di terra ecc. Esempio :

1/A - Frana di slittamento di a su b lungo il giunto di stratificazione φ lubrico; a e b rocce lapidee o sciolte, di natura eguale o diversa

1/B - Frana per abbandono di sede: distacco di un blocco dal proprio corpo lungo la discontinuità esistente in roccia sciolta o lapidea.

2° Tipo : superficie, φ , di neoformazione piana, curva, multipla, spezzata e che può anche estendersi a valle del pendio o scarpata; traslazione semplice o con rotazione secondo la natura dei terreni o ma- [illegible] (nei terreni sciolti coerenti o incoerenti); distacchi (con crollo) di massi (nelle rocce lapidee). Tipi di franamenti in seguito a superata resistenza a taglio; per lo più rapidi ed uniformi.

3° Tipo : assenza di una netta superficie, φ , di separazione fra parte in frana e parte in quiete della stessa massa (a) sottoposta a deformazione plastica lungo innumeri, piccole e sempre varianti superfici di scorrimento; traslazione (prev. orizzontale) del complesso nel cui interno si effettuano deformazioni plastiche e disuniformi in tutte le direzioni (e sensi), lenta nell'assieme, ma i moti relativi possono diventare localmente e saltuariamente anche celeri ed improvvisi: lame (anche profonde) compresi i cosidetti colamenti gravitativi delle argille scagliose; in genere nelle masse plastiche o plasticizzate. b roccia lapidea ferma che si scovre mano a mano che il franamento entro a ne raggiunge il contatto.

4° Tipo : superfici φ varie o multiple, preesistenti o di neoformazione: subsidenze :

4/A - avvallamenti (affondamenti, abbassamenti, cedimenti o subsidenze pr. d.) per lo più lenti , con deformazioni verticali (2).

4/B - sprofondamenti; rapidi crolli (traslazione) verso il basso; la superficie limite della massa che sprofonda è imbutiforme più o meno complicata con la stratigrafia (ed inclinazione relativa) dei terreni.

(1) - Del baricentro della massa, la quale, anche se originariamente lapidea o in genere coerente, si disgrega (in frammenti a grana varia e mista) durante lo spostamento.

(2) - Dalle deformazioni dei corpi solidi coerenti (rocce lapidee stratificate) a quelle plastiche dei terreni sciolti.

Tab. 2 - Franamenti classificati secondo criteri morfologico-strutturali e meccanici

Dissesto	Suoli	Tipo	Descrizione	Movimenti
- A - Dissesto primario nel terreno stesso che frana	- I - Fronti verticali o quasi		1) Distacchi, smottamenti e "desquamazione" da pareti in rocce lapidee molto fratturate, sabbie, lievemente cementate, argille "compatte" (1) ecc.; φ (superficie di distacco) preesistente o di neoformazione ∼ // i. (1) - con % di H_2O poco diverso da quello del limite di ritiro (o dello stato pseudosolido).	Mov. ess. verticali
	- II - Pendii inclinati	1°) Scorrimento lungo superfici, φ, preesistenti: per lo più rapido ed improvviso	2) slittamento semplice di a su b; φ giunto di strato lubrico. a lapidea o sciolta 3) abbandono di sede; φ discontinuità preesistente. 4) Correnti di fango, "mure", spostamenti di detrito di falda	Movimenti essenzialmente orizzontali
		2°) Scoscendimento: distacco secondo φ di neoformazione; per lo più rapido ed improvviso	con rotazione e traslazione: 5) "slope failure"; 6) "base failure" (substrato resistente) 7) con sola traslazione: a) scoscendimento lastriforme (slab slide)(con φ // i); b) scoscendimento a cuneo	
		3°) "Lame" di spessore anche molto forte (varianti da creep a vere frane)	8) Tipo "frane" delle argille scagliose comprese le frane ad uncino ecc. "Colamento": deformazione di massa plastica (omogenea od eterogenea) la quale lentamente nel complesso, ma localmente anche con spostamenti relativi improvvisi ed eventuali "rigonfiamenti" si accumula a valle (φ variante)	
- B - Dissesto primario nel sottosuolo con riflessi franosi nel suolo		4°) Movimenti dovuti a instabilizzazione del sottosuolo	9) subsidenza; frana; sabbia acquifera o argilla ricca di H_2O Frana e subsidenza dovute a plasticizzazione (o fluidificazione) del sottosuolo per incisione (con richiamo di acqua) o per eliminazione del contenimento a valle in A	
	- III - Suoli orizzontali o quasi	1°) Subsidenza del terreno con cedimenti (riflessi) dei manufatti (M) a causa di modifiche nel sottosuolo indipendenti da M.	α - Subsidenza: affondamento, avvallamento fino a sprofondamento del suolo per plasticizzazione (o fluidificazione) del sottosuolo (come al n° 9) 10) subsidenza	Movimenti e dissesti prevalentemente verticali
			β - Subsidenza (come in α) del suolo per scavi o crolli sotterranei, per dissoluzione o per emungimento di luquidi nel sottosuolo sotto l'area che subside 11) Avvallamento più o meno disuniforme del terreno 12) Sprofondamento del sottosuolo	
			γ - Cedimento fino a rovina di (M) per plasticizzazione (o fluidificazione) del sottosuolo indipendente da M. Caso particolare di 11 13)	
			δ - Cedimenti riflessi per subsidenza di tipo β	
- C - Dissesto primario nel corpo del terreno di fondazione del manufatto		2°) Cedimenti (in s. s.) dei manufatti (M) in seguito a compressione del terreno di fondazione provocata da M	α - Cedimenti con affondamenti fino a rovina di M dovuti a plasticizzazione (o fluidificazione) dei terreni provocata da M 14) Plasticizzazione del suolo (Y) direttamente sollecitato 15) Plasticizzazione del sottosuolo (X)	
			β Cedimenti e dissesti di manufatti dovuti a superficialità delle fondazioni arrestate nella "fascia" di terreno sensibile alle azioni esterne ed a difetti di fondazione in genere 16) Es.: cedimento o affondamento per inzuppamento del terreno di fondazione operato dalle acque freatiche molto alte entro terreni sciolti a grana mista e poco costipati	

- D - Frane composite: due o più franamenti dello stesso tipo o di tipi diversi, ma interdipendenti

Sull' efflusso di sistemi fluidizzati: solido-gas, attraverso fori di piccolo diametro

Nota dei dott. **Leopoldo Massimilla, Vittorio Betta** *e* **Carlo Della Rocca**
presentata dal socio ordinario **G. Malquori**

(Adunanza del dì 7 febbraio 1959)

Il diffondersi della tecnica della fluidizzazione in svariati processi industriali: dal cracking catalitico, alla gasificazione dei combustibili polverizzati, all'arrostimento dei minerali, alla riduzione dei minuti ferriferi ecc., ha posto all'attenzione degli studiosi e dei progettisti, dei problemi del tutto nuovi e, sovente, estremamente complessi come, ad esempio: realizzare una soddisfacente omogeneità del sistema fluidizzato; spostare delle notevoli masse di solido polverizzato o granulato da un punto all'altro dell'impianto o della apparecchiatura ecc., tanto per citare qualcuno fra quelli di maggiore rilievo che si presentano oggi all'attenzione del tecnico.

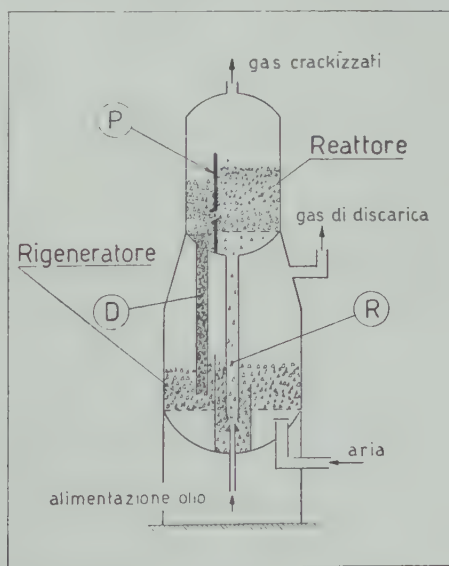



Fig. 1.

La figura 1 fornisce una visione d'assieme della varietà dei fenomeni connessi con il trasporto del catalizzatore polverizzato, per un impianto di cracking catalitico a letto fluido.

Si noti che il catalizzatore forma con l'aria o con i gas e vapori (idro-

carburi) un complesso sistema: solido-gas che si diversifica da zona a zona dell'apparecchiatura, per densità e caratteristiche di flusso (direzione e velocità delle fasi solida e gassosa).

Le particelle del solido sono infatti: poste in sospensione (fluidizzate) dall'aria nel « rigeneratore »; trascinate dai gas e vapori in sospensione diluita, attraverso la condotta di rimonta (R); fluidizzate completamente nel « reattore »; scaricate in modo continuo mediante efflusso attraverso delle aperture situate nella parete divisoria (P); raccolte in apposita camera adiacente al vero e proprio reattore e da esso separata appunto dalla parete (P); rinviate, in fine, al rigeneratore a mezzo della colonna di discesa (D).

È poi da segnalare che alla necessità di mantenere allo stato fluidizzato il solido, si aggiungono quelle di assicurare il suo regolare deflusso e di evitare il mescolamento fra l'aria del rigeneratore ed i gas e vapori che fluiscono nei differenti scomparti dell'apparecchio.

L'estendersi del campo di applicazioni della fluidizzazione viene quindi determinando la necessità di esprimere delle leggi atte ad inquadrare ed a collegare i diversi fenomeni connessi con il convogliamento dei sistemi: solido-gas.

Infatti, la fluodinamica di codesti sistemi, che costituisce una branca della fluodinamica dei mezzi discontinui, non è più ristretta, come fino a pochi anni addietro, ai soli problemi relativi al trasporto dei solidi polverizzati in sospensione diluita (trasporto pneumatico); essa investe altresì altre condizioni di flusso che si presentano oggi per l'estendersi delle applicazioni della fluidizzazione, considerando il movimento in continuo di solidi, polverizzati e granulati, in recipienti di differenti forma e dimensioni.

Si consideri, ad esempio: il flusso verticale del solido verso il basso, e dei gas e vapori verso l'alto, in sistema diluito oppure denso [1]); il flusso verticale del solido e dei gas e vapori, in sistema denso, in corrente equiversa e cioè verso l'alto o verso il basso; il flusso del solido e dei gas e vapori, in sistema denso, attraverso dei tubi orizzontali; l'efflusso verticale ed orizzontale del solido e dei gas e vapori attraverso dei fori aperti nelle pareti dei recipienti contenenti il sistema fluidizzato, sia nel caso che i fori su detti immettano nell'atmosfera libera, sia in quello, più complesso, nel quale (com'è indicato nella fig. 1) solido e gas e vapori vengano immessi in spazio contenente sempre il sistema fluidizzato, ma sotto condizioni differenti.

La sperimentazione della quale diamo conto fa parte di una più vasta serie di indagini che da tempo veniamo svolgendo presso questo Istituto [1].

---

[1]) Le espressioni: « sistema: solido-gas diluito » e « sistema: solido-gas denso », che si incontrano nel corso di questa nota, equivalgono quelle: « dilute phase » e « dense phase », correntemente usate nella letteratura specializzata anglo-sassone.

Codeste espressioni si riferiscono a sistemi: solido-gas nei quali il solido occupa, rispettivamente, intorno all'1% ÷ 10% ed al 40% ÷ 55% del volume totale (gradi di vuoto: 0.99 ÷ 0.90 e 0.60 ÷ 0.45).

Riferiamo quì di seguito intorno al problema dell'efflusso in atmosfera libera di solidi e gas, attraverso fori di piccolo diametro per condizioni differenti, quali: il diametro dei fori, la natura e le dimensioni dei materiali solidi granulati o polverizzati (tabella I), la pressione di efflusso.

Apparecchiatura. — L'apparecchiatura sperimentale usata è schematicamente rappresentata nella figura 2.

La colonna di fluidizzazione (*l*) era costituita da un tubo di «perspex» di

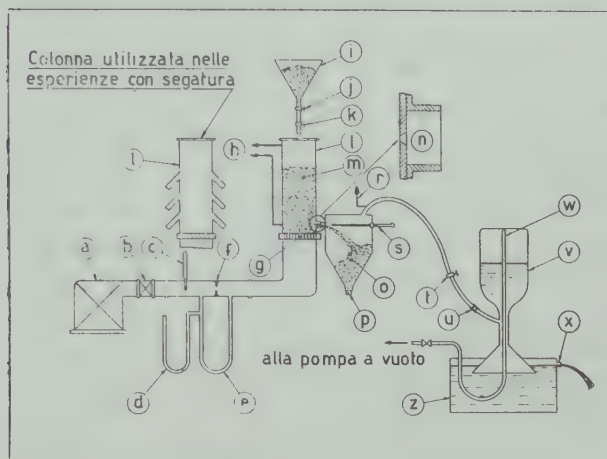



Fig. 2.

90 mm di diametro interno e 1200 mm di altezza e terminava inferiormente con una flangia.

Questa flangia era collegata ad un tubo, anch'esso di 90 mm di diametro, che terminava all'altra estremità con un tubo di raccordo alla condotta di alimentazione dell'aria.

Tra il tubo su detto, che serviva a rendere uniforme il flusso della corrente d'aria, e la colonna di fluidizzazione, era disposta la piastra di vetro poroso (*g*) che sosteneva il solido in colonna (*m*).

Reti circolari, di 90 mm di diametro, erano disposte orizzontalmente lungo tutta la colonna alla distanza di 13 mm l'una dall'altra.

Queste reti, il cui compito era quello di migliorare la omogeneità del letto di particelle fluidizzate, erano costituite da filo di ferro zincato di 1 mm di diametro formante maglie quadrate di 5 mm di lato.

Alla sommità della colonna, ed al fondo, a 50 mm al di sopra della piastra porosa, erano derivati i due condotti di un manometro differenziale ad acqua (*h*) per la misura della perdita di carico della corrente fluidizzante attraverso il letto.

Al fine di contenere le oscillazioni del liquido manometrico, dovute ai movimenti in su ed in giù del solido in colonna, due recipienti di 10 litri di capacità erano inseriti come stabilizzatori nel condotto manometrico.

A 50 mm dal fondo della colonna erano praticati fori di efflusso di 3 - 3,5 - 4 - 5,25 e 7 mm di diametro (*n*).

Detti fori erano al centro di un manicotto in perspex, riportato a sbalzo sulla colonna, il quale serviva per il collegamento della colonna stessa al recipiente di raccolta.

Tale manicotto aveva un diametro di 40 mm ed una lunghezza di 20 mm.

L'aria, pompata da un compressore rotativo (*a*) di 5 HP, era introdotta, mediante una condotta di 50 mm, alla base della colonna di fluidizzazione.

La regolazione dell'aria necessaria alla fluidizzazione del solido in colonna era effettuata mediante una valvola incorporata nel compressore ed una valvola a saracinesca inserita nella condotta su detta (*b*).

Nella stessa condotta era inserita una flangia tarata (*f*) per le misure delle portate dell'aria, la quale, come di regola, era corredata di manometro differenziale (*e*) (ad acqua), di manometro per la misura della pressione statica (*d*) (a mercurio), nonchè di termometro (*c*) per la misura della temperatura a monte della sezione ristretta della flangia.

Le particelle erano contenute in un serbatoio ad imbuto (*i*) sovrastante la colonna di fluidizzazione e prolungantesi con un condotto di 25 mm di diametro munito di due rubinetti.

Il primo rubinetto, a tronco di cono (*j*), permetteva di avviare o interrompere rapidamente l'alimentazione del solido a seconda delle necessità della esperienza; il secondo, a saracinesca (*k*), permetteva la regolazione dell'alimentazione stessa.

Il solido effluente dai fori alla base della colonna era raccolto in un recipiente a tenuta d'aria in perspex (*o*) di 18 litri di capacità.

Il recipiente era collegato con la restante parte dell'apparecchiatura in quattro punti.

Nella parte superiore, un manicotto in perspex di 40 mm di diametro si raccordava, mediante un tubo, con il manicotto riportato alla base della colonna, ed al centro del quale erano praticati i fori di efflusso.

In asse con questo manicotto, sulla parete opposta vi era un piccolo foro, munito di tappo di gomma.

Con un lungo stelo di acciaio (*s*), passante attraverso questo tappo, si rimuoveva il solido eventualmente accumulatosi nel manicotto di raccordo e si assicurava il libero deflusso del solido e del gas uscenti dal foro.

Al fondo, il recipiente terminava con un foro (*p*) che era tappato quando, all'inizio della prova, si principiava la raccolta del solido.

Nella parte superiore, attraverso un tubo riportato sul recipiente, il gas che si raccoglieva in quest'ultimo era avviato al dispositivo di misura.

Misura delle portate di solido e di gas effluiti. — L'aria era raccolta per spostamento d'acqua nel boccione (v) di 28 litri di capacità il quale terminava, inferiormente, con un cilindro graduato.

L'aria era raccolta durante tutta la esperienza alla pressione atmosferica mediante l'accorgimento qui di seguito descritto.

Si realizzava una depressione costante all'ingresso dell'aria nel boccione disponendo il punto di immissione a 500 mm al di sopra del livello dell'acqua contenuta nella vasca di scarico (z), livello che era mantenuto costante mediante uno sfioratore (x).

Questa depressione era più che sufficiente a vincere le perdite di carico che si verificavano nel condotto dell'aria.

L'eccesso di aspirazione era bilanciato introducendo nel condotto una perdita di carico localizzata regolabile mediante la pinza di Mohr (u).

Un manometro ad acqua (r), derivato sul condotto dell'aria, immediatamente a valle del recipiente, permetteva di controllare che la pressione si mantenesse ivi costante per tutta la durata della prova.

Sulla condotta dell'aria era disposto, immediatamente a monte del boccione, un rubinetto a tre vie (t), delle quali una era in comunicazione con l'atmosfera.

Questo rubinetto permetteva l'inserzione rapida del boccione nel circuito dell'aria.

Il riempimento del boccione era effettuato per spostamento d'acqua mediante un condotto (w) collegato ad una pompa a vuoto a caduta d'acqua.

Le portate di aria e di solido effluito erano determinate dividendo rispettivamente il volume del boccione ed il peso di solido per il tempo di durata della prova.

I valori delle portate di aria erano corretti tenendo conto dei volumi di aria spostati dal solido nella camera di raccolta.

Le misure delle portate di gas e di solido erano eseguite due volte per le stesse condizioni di efflusso.

I risultati erano ripetibili con una approssimazione del 3%.

Esperienze con sabbia silicea. — La tecnica sperimentale adottata per queste esperienze era la seguente.

Si introduceva in colonna una certa quantità di sabbia silicea e, a foro (n) tappato, si aumentava gradualmente la portata di aria fluidizzante fino al valore voluto mediante la valvola (b).

Fissata una data portata, che era compresa tra un minimo di 5 ed un massimo di 20 kg/ora, si toglieva il tappo da (n), si collegava il manicotto al recipiente di raccolta (o), e si regolava, mediante il rubinetto a saracinesca (k), il flusso di sabbia silicea ricadente dal serbatoio (i), così da realizzare la uguaglianza tra codesto flusso e la portata di solido effluente dal foro e scaricata attraverso il recipiente su detto.

In questa prima fase, quest'ultimo era mantenuto in comunicazione con l'esterno e, quindi, alla pressione atmosferica.

Realizzata codesta condizione, veniva tappato il recipiente al foro (*p*) e, contemporaneamente, si inviava l'aria al boccione di raccolta manovrando il rubinetto a tre vie (*t*).

Mediante la pinza (*u*) si manteneva nel recipiente di raccolta del solido la pressione atmosferica.

In queste esperienze i dati di efflusso, per una certa quantità di solido in colonna, erano ottenuti con differenti portate della corrente fluidizzante.

Le pressioni di efflusso, e cioè i salti di pressione tra l'interno e l'esterno della colonna in corrispondenza del foro, erano letti al manometro (*h*).

Esperienze con sabbia ferrifera, calcare e coke polverizzati e con grani di vetro. — Queste esperienze erano svolte con la stessa tecnica adottata nelle esperienze con sabbia silicea con l'unica variante che le misure delle portate di solido e di aria effluite, per una data quantità di solido in colonna, erano effettuate per un sol valore della portata della corrente fluidizzante.

Le portate di codesta corrente variavano da solido a solido, raggiungendo un massimo per le palline di vetro di 0,80 mm di diametro e per la sabbia ferrifera (20 kg/ora), ed un minimo per il coke polverizzato (8 kg/ora).

Esperienze con segatura di legno. — Queste esperienze erano svolte mediante una tecnica sperimentale diversa da quella adottata nelle esperienze precedenti, data la impossibilità di regolare l'alimentazione della segatura mediante il rubinetto a saracinesca (*k*).

Tale tecnica consisteva nell'alimentare il letto fluidizzato con portate sovrabbondanti di segatura e nell'eliminarne l'eccesso attraverso condotti di scarico praticati lungo la colonna.

Quest'ultima aveva le stesse dimensioni di quella adottata nelle esperienze con altri solidi ed era munita di cinque coppie di tubi di scarico di 30 mm di diametro riportati sulla colonna in posizioni diametralmente opposte.

Tali coppie erano intervallate di 100 in 100 mm a partire da 150 mm dal fondo della colonna su detta.

Nello svolgimento delle esperienze si adottava la seguente tecnica sperimentale.

Fissata l'altezza del letto fluidizzato che si voleva realizzare, si tappavano tutti i fori di scarico di quota inferiore a questa altezza.

Successivamente si introduceva in colonna una quantità di segatura tale da formare, per una data portata della corrente d'aria, un letto fluidizzato

di altezza corrispondente a quella della prima coppia di tubi di scarico non tappati.

In fine si apriva il rubinetto di alimentazione.

In quasi tutte le prove si utilizzava una portata della corrente fluidizzante di circa 8 kg/ora.

Le diverse pressioni di efflusso erano ottenute variando la coppia di tubi attraverso i quali era scaricato l'eccesso di segatura.

° ° °

Risultati delle esperienze e modello di efflusso. — Nelle tabelle da II a VIII sono forniti i dati delle portate di solido e di aria effluite al variare della pressione di efflusso e del diametro del foro per tutti i materiali con i quali si è sperimentato.

Le figure da 3 a 6 riguardano risultati delle esperienze con sabbia silicea.

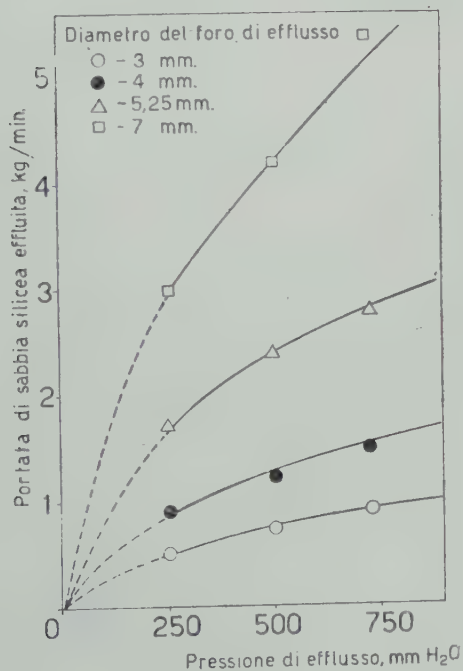



Fig. 3.

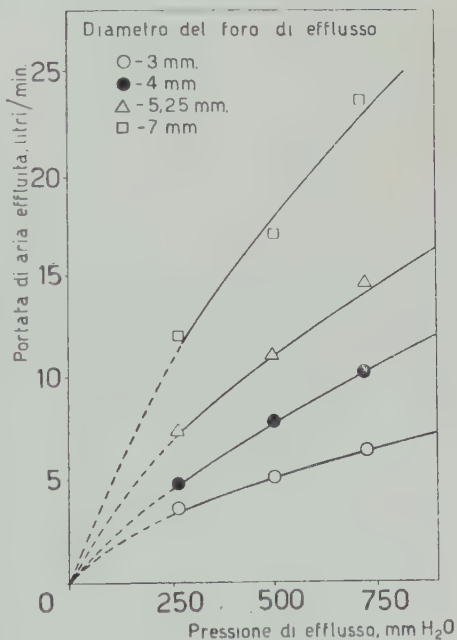



Fig. 4.

Di queste figure le prime due sono state ottenute diagrammando i dati della tabella II; le altre due sono state ottenute diagrammando le portate di aria e di silice effluite da fori di 3 mm di diametro per pressioni di efflusso di 267 - 490 - 730 e 960 mm H_2O.

La tecnica di produrre getti di particelle solide mediante letti fluidizzati si presenta attraente sia dal punto di vista della semplicità dell'apparecchiatura che da quello della stabilità e della regolabilità delle condizioni di lavoro.

L'apparecchiatura si riduce ad una colonna di fluidizzazione forata su di un lato.

La corrente gassosa fluidizzante, risalendo il letto di particelle genera, alla base di codesta colonna, il salto di pressione che determina l'efflusso

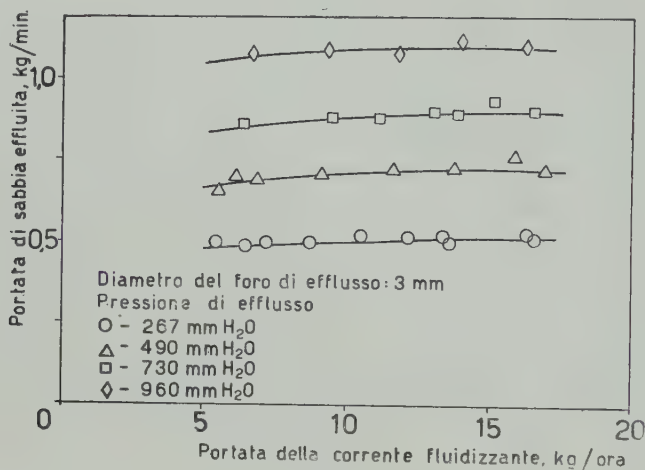



Fig. 5.

del solido e del gas e, nello stesso tempo, mantenendo in movimento il solido, evita l'intasamento del foro di scarico.

Per un dato materiale e per un foro di un certo diametro, il salto di pressione su detto rappresenta l'unico parametro da cui dipendono le portate di solido e di aria effluite.

Nessuna influenza è esercitata su queste ultime dalla portata della corrente d'aria utilizzata per mantenere allo stato « fluido » le particelle nell'interno della colonna, almeno per quanto è possibile di stabilire in base alle esperienze finora svolte.

Le figure 5 e 6 mostrano come le portate di silice e di aria effluite siano praticamente indipendenti dalla portata della corrente d'aria fluidizzante.

Passando ora ad un esame quantitativo dei risultati delle esperienze, va osservato come i rapporti tra le portate volumetriche di aria e di solido effluite dai fori siano del tutto diversi dai rapporti tra i volumi occupati dal gas e dal solido nella colonna di fluidizzazione.

I gradi di vuoto dei sistemi: solido-aria che potrebbero ottenersi disperdendo i volumi di solido effluiti nei volumi di aria effluiti, sono difatti di tutt'altro ordine di grandezza di quelli dei letti fluidizzati che alimentano

l'efflusso: i primi si aggirano intorno a valori di 0,90 : 0,98; i secondi intorno a valori di 0,45 ÷ 0,60.

L'efflusso di particelle solide e di aria da letti fluidizzati non può quindi essere considerato come l'efflusso delle sospensioni: solido-aria tal quali esse sono realizzate nella colonna di fluidizzazione, e, per tanto, non può essere studiato mediante le usuali formule valide per il caso di mezzi continui.

L'uso di queste formule presupporrebbe difatti che i « fluidi » effluenti avessero le stesse caratteristiche di quelli in colonna, e cioè, in particolare, gli stessi gradi di vuoto.

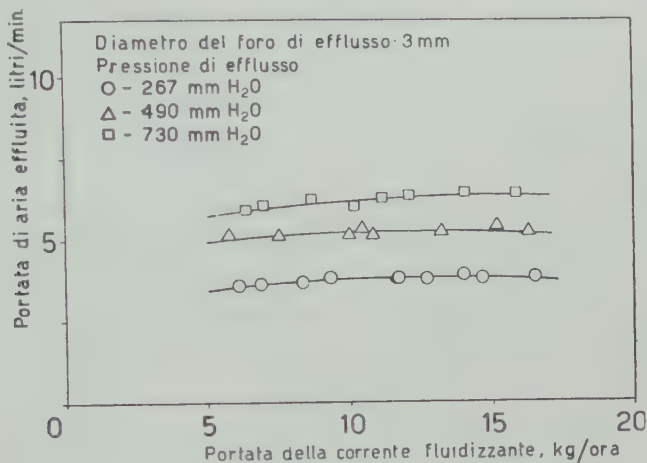



Fig. 6.

Tutto ciò mostra come sia necessario tener conto che il mezzo che effluisce dalla colonna di fluidizzazione è costituito da due fasi: una solida ed una gassosa, e che codeste due fasi, per le loro differenti caratteristiche fisiche, giuocano un ruolo diverso nel determinare le condizioni di efflusso.

Il salto di pressione tra monte e valle del foro si trasmette attraverso l'aria e ne produce l'efflusso.

L'aria effluente trascina il solido, e filtra attraverso di esso.

L'efflusso delle particelle solide e dell'aria può quindi essere interpretato come il risultato della combinazione di due fenomeni simultanei ed interdipendenti: un trascinamento del solido da parte dell'aria effluente, ed una filtrazione dell'aria attraverso la matrice di solido addensantesi all'imbocco del foro.

Su questa interpretazione si basa il modello che qui di seguito si descrive.

Ammesso che l'aria, effluendo, trascini il solido e lo addensi sempre più man mano che esso si avvicina al foro, si supponga che le proprietà del sistema effluente (velocità dell'aria e del gas, pressione e grado di vuoto) in

un dato punto, dipendano solamente dalla distanza di quest'ultimo dal centro del foro stesso (simmetria sferica).

La porzione di letto fluidizzato cui si estende l'effetto dell'efflusso sarà quindi contenuta in una semisfera (semisfera di efflusso) (figura 7).

Al di là della superficie che delimita codesta semisfera, il letto di particelle è normalmente fluidizzato e, praticamente, le velocità medie dell'aria (V_A) e delle particelle (V_S) nella direzione del foro sono trascurabili.

Codeste velocità nell'interno dell'elemento di spessore dr e di volume

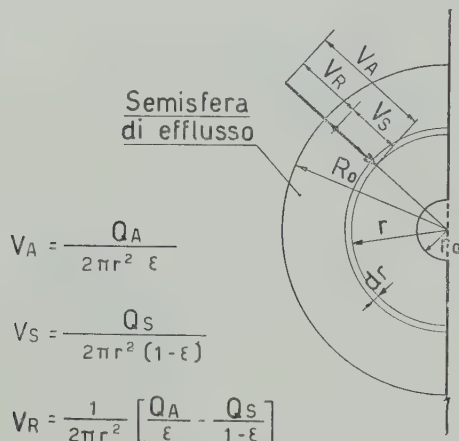



Fig. 7.

dw, contenuto nella semisfera di efflusso, ed alla distanza r dal centro del foro, sono invece uguali a:

$$\frac{Q_A}{2\pi r^2 \varepsilon} \qquad \text{e} \qquad \frac{Q_S}{2\pi r^2 (1 - \varepsilon)}$$

dove: Q_A e Q_S sono le portate volumetriche dell'aria e del solido effluenti ed ε è il grado di vuoto nell'elemento di volume su detto.

Definita la velocità relativa dell'aria rispetto al solido:

$$(1) \qquad V_R = V_A - V_S \quad \frac{1}{2\pi r^2}\left(\frac{Q_A}{\varepsilon} - \frac{Q_S}{1-\varepsilon}\right)$$

la perdita di carico dp della corrente d'aria filtrante attraverso le particelle contenute nel volume dw è determinata modificando la relazione di CARMAN e KOZENY [2] [2]) come è qui di seguito riportato:

---

[2]) La relazione di CARMAN e KOZENY scelta è quella valida per il flusso di gas attraverso letti di particelle nel caso di numeri di REYNOLDS $\left(\frac{\rho_A V_R D_p}{\mu_A}\right)$ maggiori di 100.

$$(\rho_A V_R)^{1,9} = \frac{\rho_A \varepsilon^3 g_c D_p^{1,1} \Phi^{1,1}}{2,9 (1-\varepsilon)^{1,1} \mu_A^{0,1}} \cdot \frac{dp}{dr} \tag{2}$$

dove: ρ_A è la densità dell'aria, ε il grado di vuoto, D_p il diametro medio equivalente delle particelle, Φ il fattore di forma, μ_A la viscosità dell'aria e g_c un fattore di conversione.

D'altra parte, se si trascura l'effetto delle forze di attrito, l'accelerazione subita dalle particelle contenute nel volume dw a seguito della spinta dinamica esercitata dall'aria è data dalla:

$$-\frac{d V_S}{dr} V_S \rho_p (1-\varepsilon) dw = c'_D \frac{\rho_A V^2_R}{2} \cdot \frac{(1-\varepsilon) dw\, s_p}{w_p} \tag{3}$$

in cui i simboli: ρ_A ed ε hanno lo stesso significato che nelle equazioni precedenti, s_p e w_p sono rispettivamente la superficie della sezione della particella esposta al flusso ed il volume della singola particella e c'_D è un coefficiente di trascinamento [3]).

Gli integrali delle equazioni differenziali (2) e (3) estesi alla semisfera di efflusso, e cioè definiti nel campo dei valori di r compresi tra r_o (raggio del foro) ed R_o (raggio della superficie limite per cui è praticamente $V_A = V_S = V_R = O$), e svolti assumendo per ε valori costanti in codesto campo [4]) sono dati dalle:

$$\frac{1}{2,8} \left| \frac{Q_A}{\varepsilon} - \frac{Q_S}{1-\varepsilon} \right|^{1,9} \cdot \left| \frac{1}{r^{2,8}} \right|_r^{R_o} = \left(\frac{2\pi}{\rho_A} \right)^{1,9} \frac{\rho_A \varepsilon^3 g_c D_p^{1,1} \Phi^{1,1}}{2,9 (1-\varepsilon)^{1,1} \mu_A^{0,1}} \Delta p \tag{5}$$

$$\left| - \frac{Q^2_S}{4 \pi^2 (1-\varepsilon)^2 r^4} \right|_{r_o}^{R_o} = - \frac{c'_D \rho\ s_p}{4 w_p \rho_p \pi^2} \left(\frac{Q_A}{\varepsilon} - \frac{Q_S}{1-\varepsilon} \right)^2 \left| \frac{1}{3 r^3} \right|_{r_o}^{R_o} \tag{6}$$

e, trascurando i termini in R_o rispetto a quelli in r_o, dalle:

$$\left| \frac{Q_A}{\varepsilon} - \frac{Q_S}{1-\varepsilon} \right| \cdot \frac{1}{\Delta p^{0,52}} = \sqrt[1,9]{\frac{2,8 (2\pi)^{1,9} \varepsilon^3 g_c D_p^{1,1} \Phi_p^{1,1}}{2,9 \rho_A^{0,9} (1-\varepsilon)^{1,1} \mu_A^{0,1}}}\, r_0^{1,47} = K_1 r_0^{1,47} \tag{7}$$

---

3) Il coefficiente di trascinamento c'_D è stato ottenuto determinando, in funzione del numero di Reynols $\left(\frac{\rho_A V_R D_p}{\mu_A} \right)$ [3], il coefficiente di trascinamento c_D relativo al caso di particella singola immersa in una corrente fluida illimitata, e correggendo tale valore in base alla relazione:

$$c'_D = c_D [1 + 2,1 (1 - \varepsilon)], \tag{4}$$

per tener conto dell'effetto esercitato dalla presenza delle altre particelle [4].

4) La impossibilità di precisare gli andamenti dei gradi di vuoto lungo i raggi delle semisfere di efflusso ha inposto l'assunzione: ε = costante nella integrazione delle equazioni (2) e (3). Si vedrà in seguito come questa assunzione sia valida solo per il caso di fori di diametro sufficientemente piccolo (fino a 5 mm).

$$(8) \qquad \frac{Q_A}{Q_S} = \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\left[1 + \sqrt{\frac{3\, w_p\, \rho_p}{c'_D\, \rho_A\, s_p\, r_0}}\right] = \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\left[1 + \sqrt{\frac{3}{2\, K_2\, r_0}}\right]$$

Codeste equazioni rappresentano i due fenomeni della filtrazione dell'aria e del trascinamento del solido che, in base al modello ipotizzato più innanzi, concorrono a determinare le condizioni di efflusso dei sistemi fluidizzati: solido-gas.

Controlliamo ora la validità del modello su riportato e delle equazioni che da esso derivano sulla base dei risultati sperimentali.

La conferma della validità del modello dovrebbe essere fatta, di regola, controllando se le equazioni (7) e (8) sono verificate o meno dai dati sperimentali, e cioè dai valori delle portate del solido e del gas, dalle pressioni di efflusso, dal raggio del foro, e dai valori del grado di vuoto del sistema in prossimità del foro stesso.

Tale verifica non può essere però eseguita dato che non si conoscono i valori del grado di vuoto su detti.

La validità del modello può tuttavia essere controllata prendendo in esame l'assieme di prove eseguite con lo stesso materiale e verificando che, in base alla (7), per un dato valore di ε medio (ε_m), i dati sperimentali si allineino su di una retta passante per l'origine e di coefficiente angolare $K_{1m} = \sqrt[1,9]{\frac{2,8\,(2\pi)^{1,9}\,\varepsilon^3_m\, g_c\, D_p^{1,1}\, \Phi^{1,1}}{2,9\,\rho_A^{0,9}\,(1-\varepsilon_m)^{1,1}\,\mu_A^{0,1}}}$ nel diagramma di coordinate: $\left(\frac{Q_A}{\varepsilon_m} - \frac{Q_S}{1-\varepsilon_m}\right)\frac{1}{\Delta p^{0,52}} - r_0^{1,47}$ e che, per lo stesso valore di ε_m, i rapporti Q_A/Q_S soddisfino alla relazione (8).

Tale verifica è stata eseguita per tutti i materiali sui quali si è sperimentato.

Per ognuno di essi si è dapprima determinato il valore medio del grado di vuoto che, per le diverse condizioni di efflusso (pressione e diametro del foro), soddisfa alla (7) (figure da 8 a 14), e quindi, si sono tracciate le curve teoriche che rappresentano la (8) e si sono confrontate queste ultime con i dati sperimentali (figure da 15 a 21) [5]).

In linea generale si può affermare che l'accordo tra le previsioni teoriche ed i risultati sperimentali è soddisfacente, specie se si tien conto delle semplificazioni adottate nella formulazione del modello proposto e nella integrazione delle equazioni differenziali (2) e (3).

---

[5]) I valori delle portate di aria e di solido utilizzati per la verifica delle equazioni (7) ed (8) sono stati rilevati da diagrammi del tipo di quelli delle figure 3 e 4, ottenuti riportando le portate stesse in funzione della pressione di efflusso (vedi Tabelle da II ad VIII).

È stato così possibile di confrontare, per un dato materiale, i valori di $\left(\frac{Q_A}{\varepsilon} - \frac{Q_S}{1-\varepsilon}\right)\frac{1}{\Delta p^{0,52}}$ e $\frac{Q_A}{Q_S}$ ottenuti, a parità di pressione di efflusso, per diversi diametri del foro.

Dalle figure da 8 a 21 si vede difatti che per ogni materiale vi è un valore medio del grado di vuoto ε_m che, grosso modo, soddisfa alla (7) e che, per alcuni materiali e per i fori di diametro maggiore, vi è una discreta concordanza tra i valori Q_A/Q_S sperimentali e quelli teorici dedotti dalla (8).

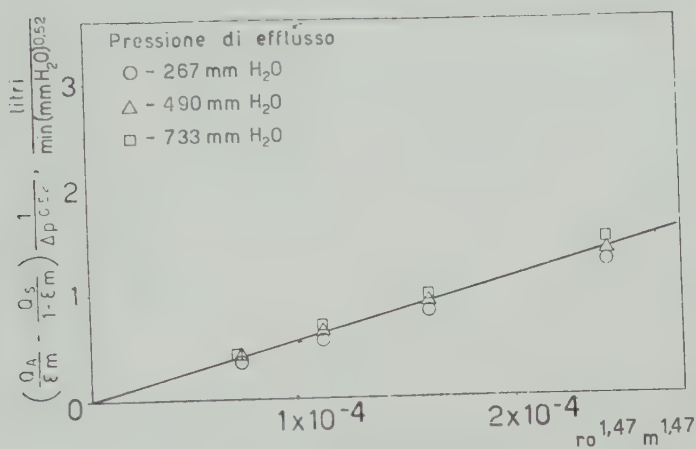



Fig. 8. — Esperienze con sabbia silicea.

Dalle figure da 8 a 14 e dalla tabella IX si rileva altresì che il grado di vuoto medio che soddisfa alla (7) è, per ogni materiale, presso a poco uguale a quello minimo che si riscontra allorchè il materiale stesso è normalmente costipato in un letto fisso (ε_o).

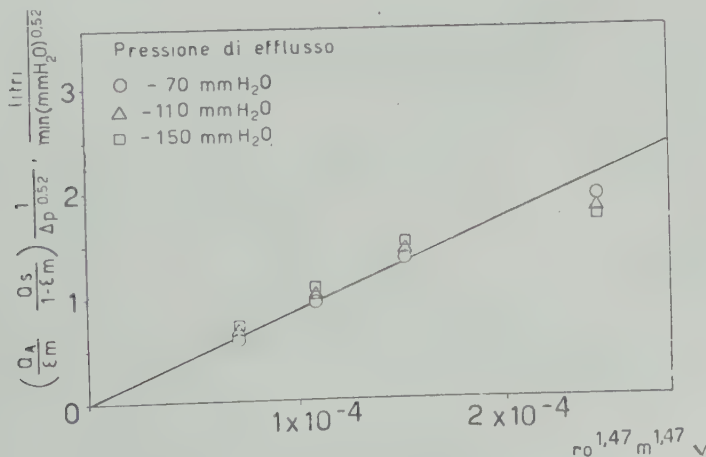



Fig. 9. — Esperienze con segatura.

Questo fatto semplifica di molto l'applicazione delle equazioni (7) e (8) nello studio dei problemi di efflusso da sistemi: solido-gas fluidizzati.

Le portate di solido e di gas potranno difatti essere determinate mediante il sistema di due equazioni in due incognite (Q_A e Q_S) ottenuto sostituendo nella (7) e nella (8) ad ε il grado di vuoto ε_o del materiale a letto fisso.

L'unica difficoltà che si incontra nella soluzione di questo sistema è rap-

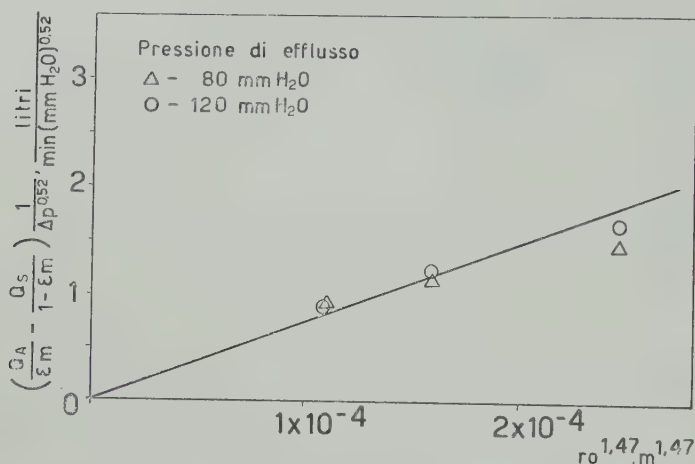



Fig. 10. — Esperienze con coke polverizzato.

presentata dalla determinazione del coefficiente c_D, il quale influenza i valori delle portate di solido e di gas effluite, così come risulta dalla equa-

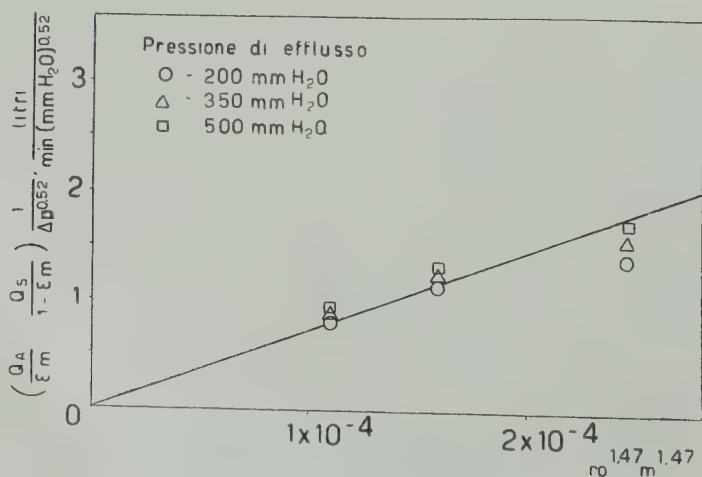



Fig. 11. — Esperienze con calcare polverizzato.

zione (8), ma che, a sua volta, dipende dalla velocità relativa del gas rispetto al solido e cioè dalle due portate su dette.

Nell'esempio che segue si mostra come aggirare questa difficoltà mediante un procedimento di calcolo per successive approssimazioni.

° ° °

Esempio. — Si vogliano determinare le portate di solido (sabbia ferrifera costituita prevalentemente da magnetite) e di aria effluenti da un foro

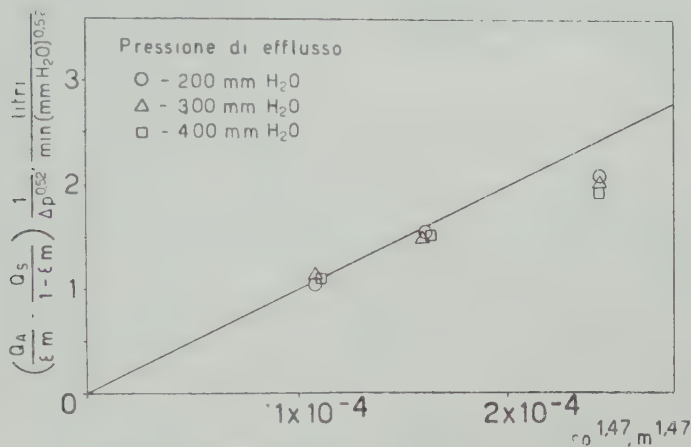



Fig. 12. — Esperienze con i grani di vetro « A ».

di 7 mm di diametro praticato nella parete di una colonna contenente un letto fluidizzato di codesta sabbia.

La pressione relativa nell'interno della colonna all'altezza del foro sia di 600 mm di H_2O.

L'aria sia alla temperatura di circa 20°C.

La sabbia ferrifera abbia le seguenti caratteristiche:

— densità: 5.200 kg/m^3;

— diametro medio delle particelle: $2{,}58 \times 10^{-4}$ m;

— grado di vuoto a letto costipato: 0,46;

— fattore di forma: 0,80.

Le costanti K_1 e K_2 delle equazioni (7) e (8) sono fornite dalle relazioni:

(a) $$K_1 = \sqrt[1{,}9]{\frac{2{,}8\,(2\,\pi)^{1{,}9}\, g_c\, \varepsilon_0^{\,3}\, D_p^{\,1{,}1}\, \Phi^{1{,}1}}{2{,}9\, \rho_A^{\,0{,}9}\, (1-\varepsilon_0)^{1{,}1}\, \mu_A^{\,0{,}1}}}$$

e:

(b) $$K_2 = \frac{c'_D\, \rho_A\, s_p}{2\, w_p\, \rho_p}$$

Sostituendo nella (a) ad ε_o, D_p e Φ i valori su riportati ed a ρ_A e μ_A le densità e viscosità dell'aria nelle condizioni di temperatura e di pressione

specificate innanzi ($\rho_A = 1,29$ kg/m^3; $\mu_A = 1,8 \times 10^{-5}$ kg/m sec.) si ha che:

$$K_1 = \frac{6.000 \text{ litri}}{\text{min. (mm } H_2O)^{0.52} \text{ m}^{1,47}}$$

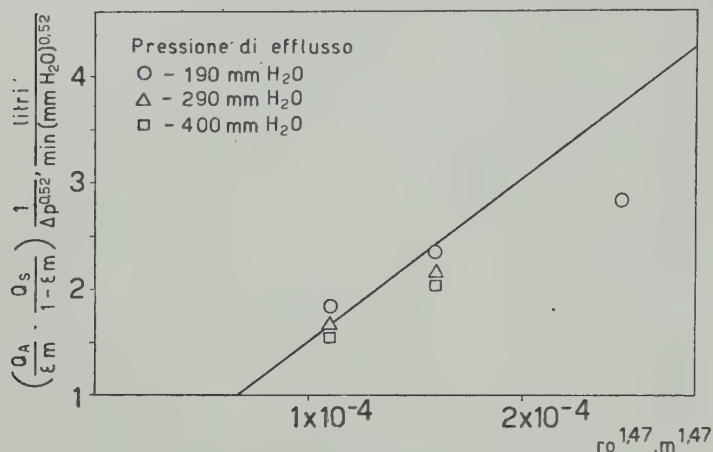



Fig. 13. — Esperienze con i grani di vetro « B ».

Il valore di K_2 non può essere direttamente calcolato mediante i dati del problema per il fatto che il coefficiente c'_D dipende dal numero di Rey-

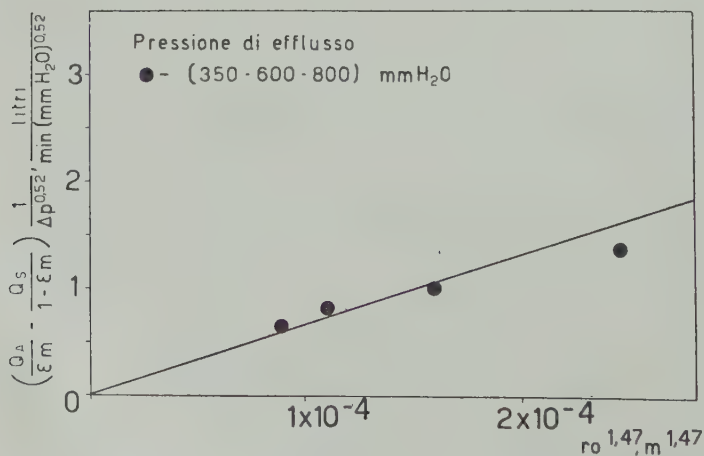



Fig. 14. — Esperienze con sabbia ferrifera.

nolds, e cioè dalla velocità relativa dell'aria rispetto al solido a monte del foro di efflusso, e che quest'ultimo dipende proprio dalle portate, incognite, di solido e di gas effluenti.

Si procede allora per tentativi assumendo, in prima approssimazione, per la velocità relativa su detta, il valore di 7 m/sec.

Per tale velocità si determina un valore del numero di Reynolds pari a 129, ed un valore di c_D uguale a 0,87.

La (4) poi fornisce per c'_D il valore di 1,86.

Sostituendo nella (b) tale valore, insieme agli altri dedotti dai dati del problema, si ha che $K_2 = 1{,}34$ m^{-1}.

Sostituendo poi nella (7) e nella (8) i valori di K_1 e K_2 così determinati si ha il sistema:

$$\begin{cases} Q_A / Q_S = 16{,}07 \\ \dfrac{Q_A}{0{,}46} - \dfrac{Q_S}{0{,}54} = 40{,}86 \end{cases}$$

che, risolto, fornisce i seguenti valori delle portate di aria e di solido effluite:

$$Q_A = 19{,}85 \text{ litri/min} \quad ; \quad Q_S = 1{,}235 \text{ litri/min.}$$

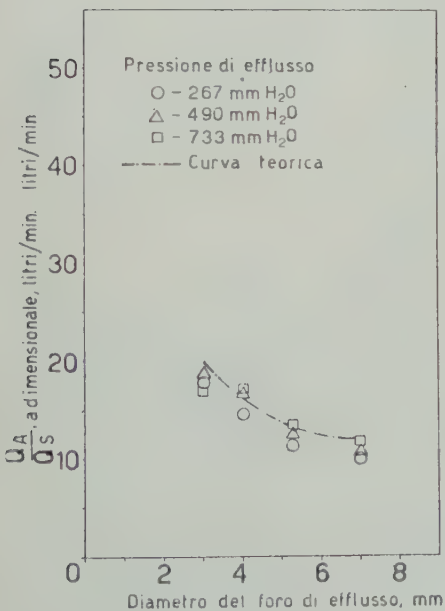



Fig. 15. — Esperienze con sabbia silicea.

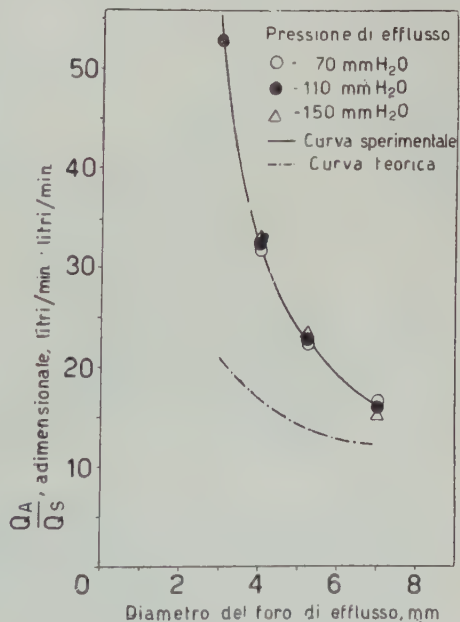



Fig. 16. — Esperienze con segatura.

La velocità relativa corrispondente a tali portate è data da:

$$V_R = \left(\frac{Q_A}{\varepsilon_0} - \frac{Q_S}{1 - \varepsilon_0} \right) \frac{1}{2 \pi r_0^2} = 8{,}85 \text{ m/sec.}$$

Alla velocità di 8,85 m/sec, corrisponde un valore del numero di Reynolds pari a 164, in base al quale si ricava un valore di c_D uguale a 0,78 ed un valore di c'_D uguale a 1,66.

Con tale valore di c'_D il sistema si modifica come segue:

$$\begin{cases} \dfrac{Q_A}{Q_S} = 16,95 \\ \dfrac{Q_A}{0,46} - \dfrac{Q_S}{0,54} = 40,86 \end{cases}$$

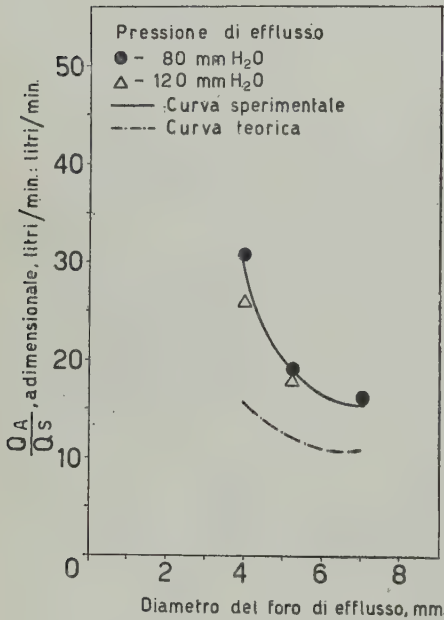



Fig. 17. — Esperienze con coke polverizzato.

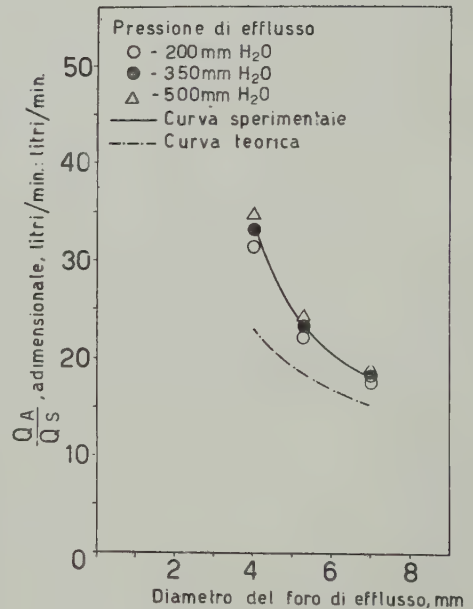



Fig. 18. — Esperienze con calcare polverizzato.

I valori di Q_A e Q_S che si ricavano da questo sistema sono rispettivamente: 19,78 litri/min. ed 1,167 litri/min.

Da tali valori si ricava una velocità relativa V_R uguale a 8,82 m/sec ed un numero di Reynolds uguale a 163.

Il valore di c_D che corrisponde a tale numero di Reynolds è praticamente lo stesso di quello già usato nel tentativo precedente.

Per tanto si può ritenere che le portate di aria e di sabbia effluenti nelle condizioni di lavoro poste dal problema siano rispettivamente: $Q_A = 19,78$ litri/min e $Q_S = 1,17$ litri/min.

* * *

Dimostrato che il modello proposto inquadra soddisfacentemente il fenomeno in questione, esaminiamo ora, in particolare, le deviazioni fra i dati sperimentali e quelli teorici dedotti dalle equazioni di efflusso (7) ed (8).

Ciò può essere utile, oltre che da un punto di vista teorico, anche da

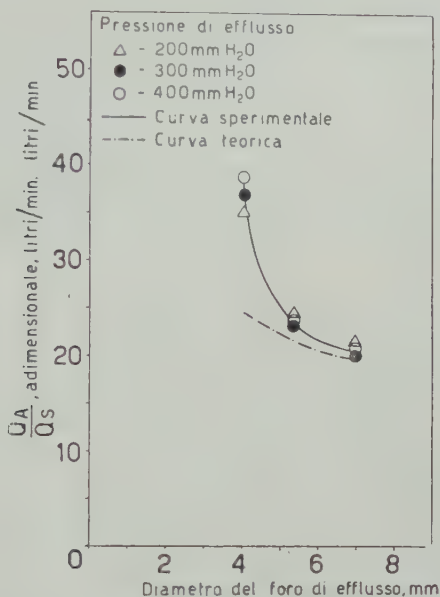



Fig. 19. — Esperienze con i grani di vetro « A ».

un punto di vista pratico, giacchè serve a precisare fino a qual punto lo schema di calcolo riportato innanzi può essere esteso alla previsione delle portate di solido e di gas effluenti da un sistema fluidizzato per condizioni di efflusso (pressione e diametro del foro) diverse da quelle per le quali si è sperimentato.

Per quanto riguarda la verifica della equazione (7) esaminiamo separatamente l'effetto del diametro del foro e quello della pressione.

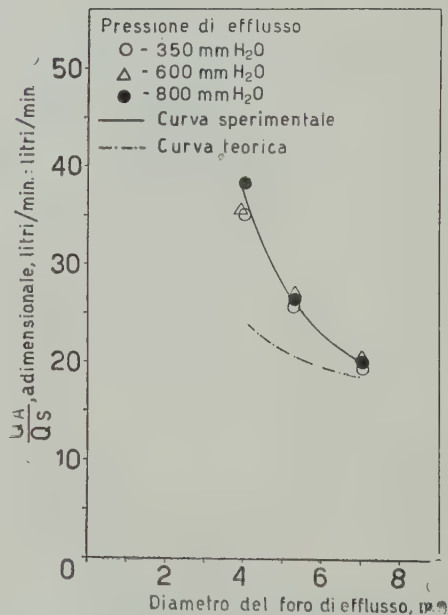
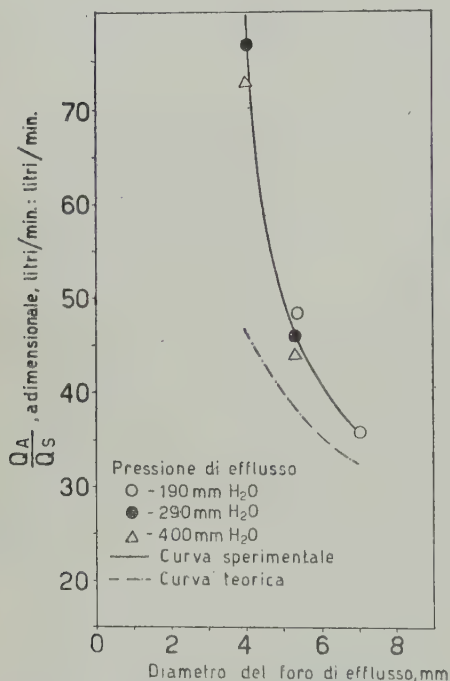
Dalle figure da 8 a 14 appare che, congiungendo i diversi punti sperimentali ottenuti nelle prove con un dato materiale, ed a parità delle pressioni di efflusso, si hanno delle curve il cui primo tratto coincide con le rette di coefficiente angolare $K_{1m} = \sqrt[1,9]{\frac{2,8\,(2\pi)^{1,9}\,\varepsilon^{8}_{m}\,g_{c}\,D_{p}^{1,1}\,\Phi^{1,1}}{2,9\,\rho_{A}^{0,9}\,(1-\varepsilon_{m})^{1,9}\,\mu_{A}^{0,1}}}$, e che vanno successivamente abbassandosi rispetto a queste rette. Ciò significa che per i fori più grandi la equazione (7) è verificata per valori di ε inferiori a quelli medi riscontrati nel complesso delle esperienze con fori da 3 a 7 mm.

Nella tabella IX sono riportati i valori di ε che soddisfano alla (7) per

fori da 7 mm, e per diverse pressioni di efflusso, quelli medi con cui si sono tracciate le varie rette, nonchè quelli minimi corrispondenti alle condizioni di letti fissi.

Da queste tabelle risulterebbe che, talvolta, per sezioni di efflusso di 7 mm di diametro, i gradi di vuoto sono inferiori a quelli minimi che si hanno allorchè le particelle solide sono costipate in letti fissi.

Fig. 20. — Esperienze con i grani di vetro « B ».

Fig. 21. — Esperienze con sabbia ferrifera.

La incongruenza di questo risultato è evidente.

Essa dimostra che la validità delle approssimazioni introdotte nella integrazione delle equazioni differenziali (2) e (3), e, probabilmente, dell'intero modello proposto, va riducendosi man mano che cresce la sezione di efflusso e che, per tanto, non è possibile estrapolare i risultati ottenuti per diametri del foro di molto più grandi di quelli con i quali si è sperimentato.

Maggiori difficoltà si incontrano nell'esaminare la corrispondenza tra i risultati sperimentali e le previsioni teoriche in rapporto alle variazioni della pressione di efflusso.

Come si vede dalle figure da 8 a 14, e dalla tabella IX per il caso di esperienze con foro da 7 mm di diametro, e per alcuni materiali, all'aumen-

tare della pressione di efflusso vanno crescendo, sebbene leggermente, i valori del grado di vuoto che soddisfano alla (7).

Tale risultato non permette però di concludere che all'aumentare della pressione di efflusso diminuisce l'addensamento del solido a monte del foro.

Probabilmente anche qui si tratta di deviazioni delle condizioni reali di efflusso da quelle teoriche schematizzate nel modello proposto.

Quest'ultimo suppone che a monte del foro il solido vada man mano addensandosi così da formare le semisfere di cui alla figura 7, caratterizzate da una distribuzione dei gradi di vuoto che rimane costante con il tempo e che dipende solo dalla natura e dalle dimensioni delle particelle nonchè dalle pressioni medie di efflusso.

In realtà, le fluttuazioni di pressione che si verificano alla base del letto fluidizzato disturbano l'efflusso, ed in particolare la stabilità delle semisfere su dette, le quali vengono di continuo distrutte e riformate dalle bolle di gas e dal solido che risalgono tumultuosamente il letto e dall'aria che fluisce attraverso il foro.

Tutto ciò dà luogo a continue oscillazioni delle portate attuali di gas e di solido, nonchè a disparità tra le portate medie effettive e quelle previste in base alle equazioni di efflusso: le portate di aria sono maggiori di quelle teoriche; le portate di solido sono minori.

Si ha così che per verificare le equazioni (7) ed (8) mediante i dati sperimentali è necessario porre dei valori del grado di vuoto maggiori di quelli che si avrebbero nel caso in cui l'efflusso non fosse disturbato.

È evidente che questi gradi di vuoto fittizi risultano tanto maggiori quanto più intense sono le fluttuazioni delle pressioni di efflusso, e cioè quanto maggiore è il rapporto tra l'altezza ed il diametro del letto fluidizzato per un dato solido.

Si capisce così come nelle prove con pressioni di efflusso più elevate che, per il modo stesso in cui l'esperienza è stata svolta, sono state realizzate aumentando il rapporto su detto, si siano riscontrati gradi di vuoto maggiori di quelli relativi alle pressioni più basse.

Probabilmente le fluttuazioni della pressione alla base del letto hanno anche esse contribuito a determinare nelle esperienze con segatura delle condizioni di efflusso tali per cui il valore di ε_m è risultato eccezionalmente alto in rapporto a quello minimo.

Queste esperienze sono le uniche che sono state realizzate senza reti e per tanto è probabile che esse siano state caratterizzate da perturbazioni del regime delle pressioni alla base del letto particolarmente frequenti ed intense.

Per quanto riguarda la verifica della equazione (8), dalle figure da 15 a 21 si rileva come i rapporti tra le portate di aria e di solido effluiti siano quasi sempre maggiori di quelli previsti, tanto più quanto più piccolo è il diametro del foro di efflusso.

Ciò è da attribuirsi alla resistenza offerta dalle forze di attrito al movi-

mento del solido, forze che non sono state prese in esame nella formulazione della equazione differenziale (3).

Tali forze crescono al crescere del rapporto tra il diametro delle particelle ed il diametro del foro come si rileva chiaramente dal confronto tra i dati teorici e quelli sperimentali nelle prove con sabbia silicea e palline di vetro.

Meno facile è stabilire la dipendenza tra le caratteristiche del materiale e le deviazioni su dette.

Dai risultati delle prove svolte con calcare, segatura e coke sembrerebbe che gli scostamenti tra i dati teorici e quelli sperimentali, dipendano oltre che dalle forze di attrito in sè e per sè, dalla entità di codeste forze rispetto a quelle di inerzia che si destano durante l'efflusso.

Ciò spiegherebbe le vistose deviazioni tra i dati teorici e quelli sperimentali riscontrata nelle esperienze con segatura di legna.

* * *

Dall'assieme delle indagini finora espletate si è visto come l'efflusso da sistemi fluidizzati: solido-gas attraverso dei fori di piccola luce possa essere regolato mediante la variazione del diametro dei fori medesimi, nonchè della pressione di efflusso.

La portata della corrente gassosa fluidizzante non ha influenza sulle portate di solido e di gas effluite attraverso i fori di cui sopra.

Il modello proposto permette di inquadrare in modo soddisfacente i risultati sperimentali da noi ottenuti, tanto più se si tien conto che, delle due equazioni trovate, quella che riguarda la filtrazione dell'aria attraverso il solido è verificata per il caso di fori di diametro più piccolo (3 - 5,25 mm), e quella che riguarda il trascinamento del solido da parte dell'aria è verificata per fori di diametro più grande (5,25 - 7 mm).

È tuttavia prevedibile che, per diametri dei fori maggiori di quelli presi in considerazione, dette equazioni debbano essere convenientemente modificate.

Ci è gradito di ringraziare il prof. M. Viparelli, Direttore dell'Istituto di Idraulica di questa Università, per l'interessamento preso alla ricerca della quale abbiamo riferito, nonchè per i suoi consigli e suggerimenti nella preparazione di questa nota.

TABELLA I.

Materiale	Densità ρ_p, kg/m³	Granulometria	Diametro medio D_p, mm	Fattore di forma secondo Carman Φ, adimensionale
		da a %		
Sabbia silicea	2.600	0,35 ÷ 0,29 mm 8,8	0,22	0,80
		0,29 ÷ 0,24 » 36,8		
		0,24 ÷ 0,17 » 28,4		
		0,17 ÷ 0,13 » 23,0		
		0,13 ÷ 0,12 » 3,0		
		da a %		
Segatura	700	0,35 ÷ 0,29 mm 38,0	0,27	0,50
		0,29 ÷ 0,24 » 43,0		
		0,24 ÷ 0,17 » 14,0		
		0,17 ÷ 0,13 » 5,0		
		da a %		
Coke polverizzato	1.500	0,35 ÷ 0,29 mm 50,0	0,33	0,73
		0,29 ÷ 0,24 » 34,0		
		0,24 ÷ 0,17 » 13,1		
		0,17 ÷ 0,13 » 2,9		
		da a %		
Calcare polverizzato	2.700	0,55 ÷ 0,29 mm 46,0	0,32	0,80
		0,29 ÷ 0,24 » 31,1		
		0,24 ÷ 0,17 » 17,8		
		0,17 ÷ 0,13 » 5,1		
		da a %		
Grani di vetro «A»	2.600	0,73 ÷ 0,55 mm 31,2	0,46	0,90
		0,55 ÷ 0,24 » 67,0		
		0,24 ÷ 0,17 » 1,8		
		da a %		
Grani di vetro «B»	2.600	1,00 ÷ 0,70 mm 76,5	0,80	0,90
		0,70 ÷ 0,55 » 22,0		
		0,55 ÷ 0,35 » 1,5		
		da a %		
Sabbia ferrifera	5.200	0,35 ÷ 0,29 mm 16,3	0,26	0,80
		0,29 ÷ 0,24 » 57,3		
		0,24 ÷ 0,17 » 21,4		
		0,17 ÷ 0,13 » 5,0		

TABELLA II.

ESPERIENZE CON SABBIA SILICEA.

Diametro del foro d_o, mm	Pressione di efflusso Δp, mm H_2O	Portata di aria effluita Q_A, litri/min.	Portata di solido effluito Q_S, kg/min.
3,00	267	3,50	0,52
	490	5,10	0,73
	733	6,10	0,91
	960	—	1,10
4,00	267	4,95	0,86
	490	8,10	1,25
	733	10,20	1,55
	960	12,00	1,86
5,25	267	7,10	1,65
	490	11,40	2,30
	733	14,70	2,86
	960	16,70	3,33
7,00	267	12,00	2,99
	490	17,00	4,19
	733	23,60	5,35
	960	—	—

TABELLA III.

Esperienze con segatura.

Diametro del foro d_o, mm	Pressione di efflusso Δp, mm H_2O	Portata di aria effluita Q_A litri/min.	Portata di solido effluito Q_S, kg/min.
3,00	66	3,5	0,050
	92	4,5	0,060
	109	5,1	0,068
	121	5,6	0,074
	136	5,8	0,080
	163	6,2	0,087
	180	6,8	0,093
4,00	67	6,1	0,131
	100	7,6	0,166
	115	8,5	0,182
	135	9,0	0,193
	143	9,3	0,200
	166	10,5	0,230
5,25	68	8,3	0,260
	100	10,5	0,321
	118	11,9	0,348
	140	13,0	0,400
	157	14,0	0,420
7,00	72	12,4	0,540
	96	14,4	0,640
	126	15,4	0,688
	134	15,8	0,735
	151	16,2	0,755

TABELLA IV.

Esperienze con coke polverizzato.

Diametro del foro d_o, mm	Pressione di efflusso Δp, mm H_2O	Portata di aria effluita Q_A, litri/min.	Portata di solido effluito Q_S, kg/min
4,00	87	4,9	0,230
	118	5,5	0,322
	155	6,0	0,408
5,25	100	6,8	0,595
	140	8,8	0,735
7,00	80	7,1	0,670
	90	7,6	0,760
	130	10,6	1,000

TABELLA V.

Esperienze con calcare.

Diametro del foro d_o, mm	Pressione di efflusso Δp, mm H_2O	Portata di aria effluita Q_A, litri/min.	Portata di solido effluito Q_S, kg/min.
4,00	190	5,8	0,686
	230	7,4	—
	300	8,4	0,700
	370	9,9	0,805
	530	12,8	0,970
5,25	200	9,5	1,155
	300	11,8	1,408
	420	15,2	1,750
7,00	197	11,4	1,870
	310	16,2	2,400
	446	20,8	2,980

TABELLA VI.

Esperienze con grani di vetro « A ».

Diametro del foro d_o, mm	Pressione di efflusso Δp, mm H_2O	Portata di aria effluita Q_A, litri/min.	Portata di solido effluito Q_S, kg/min.
4,00	182	7,9	0,567
	335	11,4	0,790
	555	15,9	1,000
5,25	192	11,9	1,240
	445	18,3	1,883
	550	20,3	2,150
7,00	200	16,3	2,075
	300	19,8	2,400
	400	22,6	2,660

TABELLA VII.

Esperienze con grani di vetro « B ».

Diametro del foro d_o, mm	Pressione di efflusso Δp, mm H_2O	Portata di aria effluita Q_A, litri/min.	Portata di solido effluito Q_S, kg/min.
4,00	170	14,3	0,440
	312	16,8	0,582
	420	19,3	0,682
5,25	170	18,2	0,923
	290	21,8	1,220
7,00	190	20,0	1,420

TABELLA VIII.

Esperienze con sabbia ferrifera.

Diametro del foro d_o, mm	Pressione di efflusso Δp, mm H_2O	Portata di aria effluita Q_A, litri/min.	Portata di solido effluito Q_S, kg/min.
3,50	360	6,4	0,900
	510	8,7	1,100
	660	9,7	1,250
	800	10,6	1,350
	1000	13,2	1,700
4,00	360	7,7	1,140
	500	9,4	1,410
	625	11,0	1,610
5,25	330	10,0	2,100
	560	14,0	2,750
	800	17,0	3,320
7,00	310	13,6	3,600
	460	16,4	4,250

TABELLA IX.

Materiale	Grado di vuoto a letto fisso ε_o, adimensionale	Grado di vuoto medio che soddisfa alla equazione (7) ε_m, adimensionale	Valori di ε che soddisfano alla equazione (7) per il foro di 7 mm di diametro e per vari valori della pressione di efflusso	
Sabbia silicea	0,45	0,47	Δp = 267 mm H_2O	ε = 0,462
			» = 490 » »	» = 0,470
			» = 733 » »	» = 0,478
Segatura	0,42	0,61	Δp = 70 mm H_2O	ε = 0,600
			» = 150 » »	» = 0,590
Coke polverizzato	0,46	0,49	Δp = 80 mm H_2O	ε = 0,455
			» = 120 » »	» = 0,470
Calcare polverizzato	0,46	0,49	Δp = 200 mm H_2O	ε = 0,450
			» = 500 » »	« = 0,480
Grani di vetro « A »	0,40	0,48	Δp = 200 mm H_2O	ε = 0,455
			» = 300 » »	
			» = 400 » »	
Grani di vetro « B »	0,40	0,51	Δp = 190 mm H_2O	ε = 0,450
Sabbia ferrifera	0,46	0,48	Δp = 350 mm H_2O	ε = 0,450
			» = 600 » »	
			» = 800 » »	

RIASSUNTO. — Getti di aria e di solidi, polverizzati o granulati, sono stati realizzati praticando fori di diametro variabile fra 3 e 7 mm nella parete di una colonna di fluidizzazione di 90 mm di diametro interno.

Si è sperimentato con materiali diversi: sabbia silicea, sabbia ferrifera, calcare polverizzato, coke polverizzato, segatura e grani di vetro, determinando le portate di solido e di aria effluiti al variare della pressione di efflusso e del diametro dei fori.

I risultati delle esperienze svolte sono stati interpretati sulla base di un modello di efflusso che tien conto di entrambi i fenomeni che concorrono nel determinare le condizioni dell'efflusso stesso, e cioè: la filtrazione dell'aria ed il trascinamento delle particelle solide.

SUMMARY. — Solid and gas jets were produced by drilling holes ranging from 3 to 7 mm at the bottom of a fluidizing column of 90 mm I.D.

Several materials were studied: silica sand, iron sand, dusted limestone, dusted coke, saw dust and glass beads.

Solid and gas flow rates were measured and correlated to pressupre drop and hole diameter.

In order to interpret experimental results, a model was studied which accounted for both the phenomena occurring in jetting from fluidized beds, i.e.: filtration of air and dragging of solid.

According to this model two equations were derived which were found satisfactory in correlating most of experimental data obtained.

BIBLIOGRAFIA

[1] L. MASSIMILLA e S. BRACALE. « La Ricerca Scientifica », **26**, 487 (1956).
L. MASSIMILLA e S. BRACALE. « La Ricerca Scientifica », **27**, 1509 (1957).
S. BRACALE e A. CABELLA. « La Ricerca Scientifica », **27**, 1448 (1957).
L. MASSIMILLA, S. BRACALE e A. CABELLA. « La Ricerca Scientifica », **27**, 1853 (1957).
S. BRACALE, A. CABELLA e L. MASSIMILLA. « La Chimica e l'Industria », **40**, 621 (1958).
A. CABELLA, E. DI POGGIO e L. MASSIMILLA. « Il Calore », **29**, 167 (1958).

[2] R. D. MORSE. « Ind. Eng. Chem. », **41**, 1117 (1949).

[3] K. T. SHERWOOD e R. L. PIGFORD. « Absorption and Extraction », pag. 33, McGraw Hill Book, Inc. New York (1952).

[4] R. D. TOOMEY e H. F. JOHNSTONE. « Chem. Eng. Progr. », **48**, 220 (1952).

Napoli, Istituto di Chimica Industriale dell'Università, gennaio 1959.

Sulla natura zeolitica del tufo cosidetto " lionato " della regione vulcanica dei Colli Albani

Nota del prof. **Riccardo Sersale**, *presentata dal socio ord.* **G. Malquori**

(Adunanza del dì 7 febbraio 1959)

I campioni sui quali abbiamo espletato le indagini, di cui si dà conto con la nota presente, ci sono stati cortesemente forniti dal prof. A. Scherillo e provengono entrambi da località dove la presenza del tufo « lionato » è indicata dalla carta geologica dei Colli Albani rilevata a cura del Centro studi per la mineralogia e la petrografia, del Consiglio Nazionale delle Ricerche, diretto dal prof. Ettore Onorato.

Come è noto, il cosidetto tufo « lionato » è un materiale coerente, litoide, il quale si presenta usualmente di color rossastro, fulvo, più o meno cupo — donde il nome — ma talvolta anche grigio giallastro.

I campioni da noi esaminati provengono: da Valmontone il n° 1, e dai pressi del Divino Amore il n° 2. La loro composizione è indicata nella tab. I.

TABELLA I.
(percentuale sul secco a 105°C.)

	Tufo lionato n° 1 (Valmontone)	Tufo lionato n° 2 (Divino Amore)
SiO_2	45,20	45,23
Al_2O_3	19,74	19,54
FeO	0,38	0,30
Fe_2O_3	5,75	7,63
CaO	8,35	7,69
MgO	2,08	1,38
Na_2O	0,64	2,26
K_2O	3,92	5,63
H_2O+	13,43	10,66
	99,49	100,32
	$(R_1^{**}, R_2^{*})O/Al_2O_3=0{,}971$ **)	$(R_1^{**}, R_2^{*})O/Al_2O_3=1{,}18$ **)
Residuo insolubile all'attacco acido basico *).	23,42	30,54

*) Eseguito con le modalità descritte nella nota dal titolo: *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat. Napoli, [4], XXV (1958).

**) Nella valutazione del su indicato rapporto è stato tenuto conto che un'aliquota

Del campione n° 1 riportiamo nella tav. I la riproduzione fotografica della sezione sottile osservata al microscopio. L'esame ottico ha permesso di rilevare la presenza di un costituente cristallino, debolmente birifrangente, presente negli inclusi scoriacei e localizzato a preferenza nella tappezzatura delle venuzze e delle cavità interne e che sembra appartenere al gruppo delle zeoliti.

Tale supposizione è stata confermata dall'assieme delle altre caratteristiche che descriviamo qui di seguito:

Anzitutto si noti dalle cifre della tab. I che il rapporto molecolare: $(R_1^{\cdot\cdot}, R_2^{\cdot})\,O/Al_2O_3$ fra le basi mono e bivalenti e l'allumina, è assai prossimo all'unità, analogamente a quanto si verifica per i minerali zeolitici. La presenza poi di discrete quantità di calcio lascia supporre che il minerale o i minerali zeolitici presenti nel tufo « lionato » siano di tipo cabasitico.

Nella tab. II riportiamo la composizione di un campione di cabasite di Rubendörfel presso Leitmeritz (Boemia) proveniente dal Museo di mineralogia dell'Università di Napoli.

TABELLA II.

Cabasite di Rubendörfel, presso Leitmeritz (Boemia).
(percentuale sul secco a 105°C.)

SiO_2	47.04
Al_2O_3	19,90
Fe_2O_3	0,09
CaO	10,70
Na_2O	0,95
K_2O	1,03
H_2O+	20,28
	99,99

$(R_1^{\cdot\cdot}, R_2^{\cdot})\,O/Al_2O_3 = 1,11$

Si noti che la composizione della cabasite non è molto dissimile da quella dei tufi esaminati, e tale somiglianza si rivela più netta qualora si consideri che mentre la cabasite abbiamo potuto isolarla soddisfacentemente dalla ganga che l'accompagna, non è invece possibile di frazionare il tufo, di se-

del calcio totale trovasi combinata al magnesio a costituire il pirosseno. Abbiamo infatti eseguito il calcolo del suddetto rapporto secondo il metodo seguito dal Prof. Scherillo per rocce analoghe.

Considerando che nei pirosseni delle leucititi il rapporto ponderale CaO:MgO è in media circa 2:1, si è moltiplicato per due il valore percentuale di ossido di magnesio ricavato in base all'analisi chimica, e sottratto detto valore da quello del CaO totale.

È stato del pari corretto il valore dell'allumina. Si è sottratto dal valore percentuale di Al_2O_3, quello dell'ossido di magnesio diviso due.

I valori di Al_2O_3 e CaO, così corretti, sono stati adoperati per il calcolo del rapporto in parola.

parare cioè, in modo meccanico, la massa di fondo zeolitizzata dai frammenti dei differenti inclusi che essa racchiude e cementa.

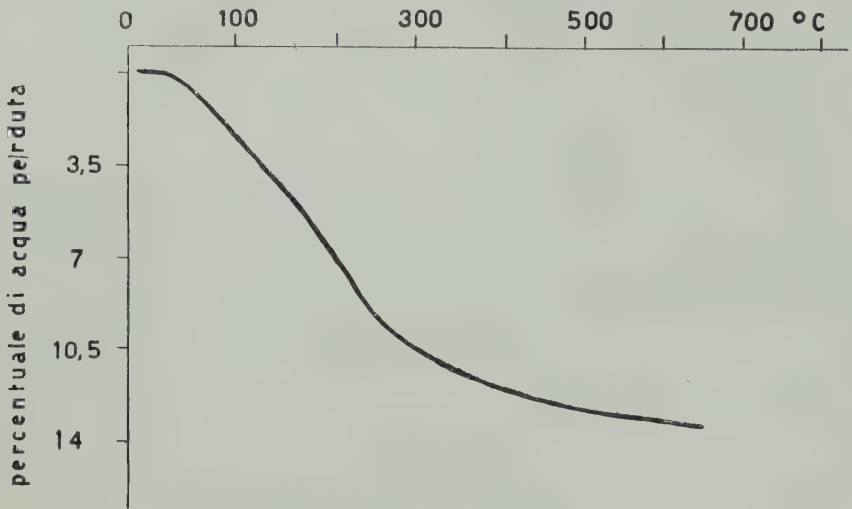
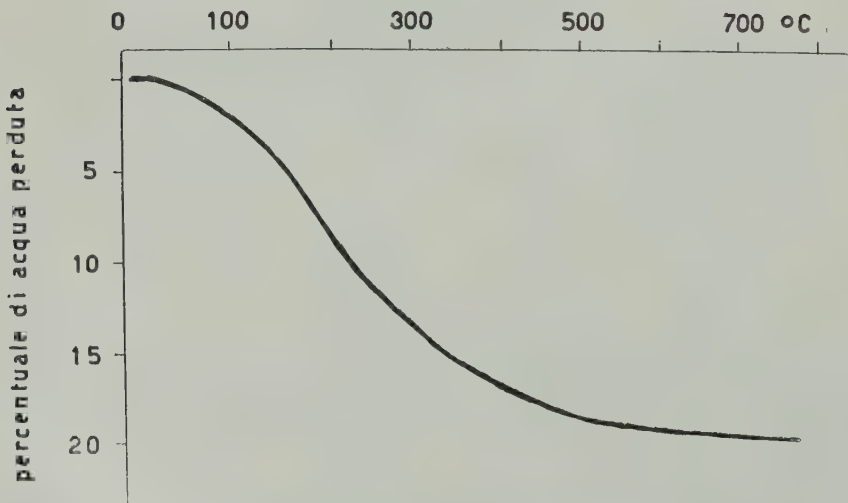
Anche il basso valore del residuo insolubile all'attacco acido-basico non

Tufo lionato di Valmontone.

Cabasite di Rubendörfel (Boemia).

Fig. 1.
Diagrammi perdita di peso/temperatura.

è in disaccordo con l'ipotesi che la massa di fondo del tufo « lionato » sia di natura zeolitica, altamente reattiva e per tanto facilmente asportabile con attacco blando.

La curva termo-ponderale riportata nella fig. 1, insieme a quella della

cabasite, mostra poi che la disidratazione termica del materiale previamente seccato a 105°C. fino a peso costante, avviene senza che sia possibile di porre in evidenza dei punti singolari.

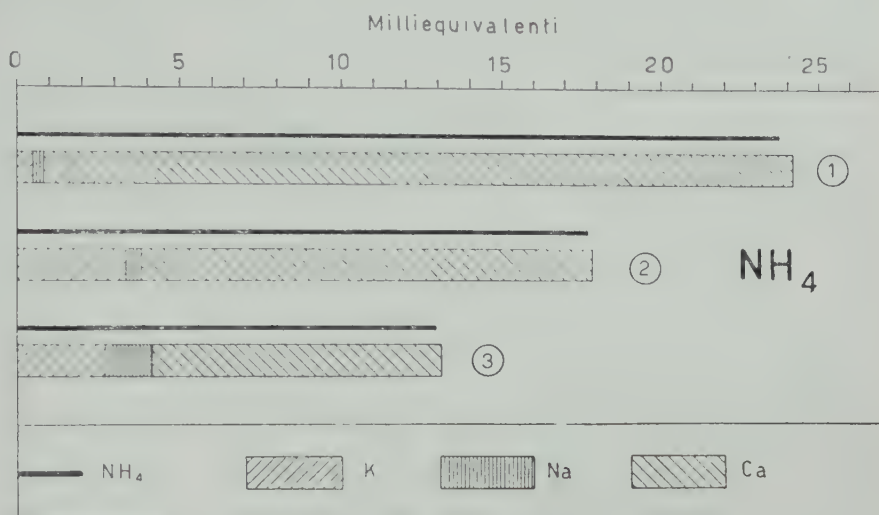



Fig. 2. — Rappresentazione dei risultati dello scambio basico, riportati in tab. III. (I numeri in circoletto individuano il materiale saggiato, che compare nella prima colonna della tab. III).

Questo comportamento alla disidratazione è caratteristica peculiare dei materiali zeolitici.

Il tufo « lionato » da noi preso in esame scambia benissimo le sue basi se cimentato con soluzione contenente ioni: NH_4^+, Ag^+, Ba^{++}, Cu^{++}, ecc. In modo del tutto analogo si comporta la cabasite assunta da noi come riferimento.

TABELLA III.

Capacità di scambio basico con soluzione di cloruro ammonico (N/10 circa).

Materiale di partenza	Milliequivalenti di NH_4 rimossi dalla soluzione	Milliequivalenti passati nella soluzione			Totale milliequivalenti scambiati
		K	Na	Ca	
(1) Cabasite	23,81	0,49	0,30	23,40	24,19
(2) Tufo lionato n° 1 (Valmontone)	17,70	3,34	0,40	14,18	17,92
(3) Tufo lionato n° 2 (Divino Amore)	12,93	2,67	1,46	8,95	13,08

L'evidenza circa la natura cabasitica della massa di fondo, cementante, costituente fondamentale dei due campioni di tufo « lionato » da noi studiati, ce l'ha in fine fornita l'esame röntgenografico. Gli spettri di raggi X di entrambi i campioni: sia quello proveniente da Valmontone, sia quello proveniente dal Divino Amore, sono identici fra loro e simili a quello della cabasite; (cfr. tav. II, A e tab. IV).

TABELLA IV.

Cabasite di Rubendörfel		Tufo « lionato » N. 1 (Valmontone)	
Intensità	d in Å	Intensità	d in Å
ff	9,49	ff	9,45
mf	7,00	mf	7,03
mf	5,61	mf	5,60
m	5,06	m	5,09
ff	4,32	ff	4,32
m	3,60	md	3,60
m	3,23	m	3,23
ff	2,92	ff	2,92
md	2,76	d	2,78
md	2,69	d	2,68
m	2,61	d	2,61
mf	2,51	m	2,51
md	1,81	d	1,81
md	1,72	d	1,72
md	1,64	d	1,64
md	1,55	d	1,56

ff = fortissima; mf = media forte; m = media; md = media debole; d = debole.

Sottoponendo, sia la cabasite [1]), sia il tufo « lionato », a trattamento idrotermale a temperatura e pressione elevate (t°C=∽ 330 e p=∽ 120 kg/cm²), in presenza di soluzione di KOH (1% ÷ 3%), l'assetto strutturale zeolitico viene distrutto ed al suo posto compare quello feldspatico.

Infatti nello spettrogramma del materiale ottenuto a seguito del su descritto trattamento idrotermale, compaiono evidenti le righe dell'ortoclasio (tav. II, B).

---

[1]) R. Sersale, *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale*. Nota I. *Herschelite da vetro ricavato attraverso la fusione di roccia eminentemente sanidinica*. Rend. Acc. Sc. fis. e mat. Napoli [4], XXVI (1959).

Comportamento del tutto simile è quello presentato dal tufo giallo napoletano [2]).

* * *

Analogamente a quanto è stato da noi constatato per il tufo giallo napoletano, anche la massa fondamentale dei due campioni di tufo « lionato », dell'esame dei quali si è dato conto più sopra, è di natura zeolitica e la zeolite predominante è la cabasite.

È ovvio che prima di generalizzare tale constatazione è necessario di ripetere le osservazioni su di un numero ben maggiore di campioni oculatamente prelevati e scelti in rapporto alla località ed alla giacitura. Per tanto queste indagini continuano e dei risultati ottenuti verrà dato conto in una nota successiva.

Supponendo tuttavia confermata, come riteniamo, la natura zeolitica dei tufi in questione, le analogie costituzionali fra il tufo giallo napoletano e il tufo « lionato », lasciano supporre che anche per quanto riguarda la genesi di codesti materiali sussistano delle strettissime analogie, e cioè che il tufo « lionato » sia il prodotto dell'alterazione della frazione vetrosa, instabile, dei materiali piroclastici eruttati dai vulcani laziali, alterazione avvenuta non per diagenesi, o per opera degli agenti atmosferici, bensì per autometamorfismo, favorita, anzi determinata da pressioni e temperature moderate, dalla presenza di vapor d'acqua e da quell'alcalinità dell'ambiente che è condizione necessaria affinchè la trasformazione del vetro pozzolanico si evolva verso la zeolitizzazione.

Facciamo notare in fine che il color rosso, fulvo, del tufo « lionato » lo si deve al suo notevole contenuto di ferro trivalente proveniente dal ferro, essenzialmente bivalente, contenuto nel vetro di partenza, cioè nel magma che a quel vetro ha dato origine.

In altra nota pubblicata su questo medesimo Rendiconto [3]), abbiamo dimostrato che codesto ferro ferroso, passa per la più gran parte a ferrico a seguito dell'alterazione del materiale di partenza provocata dal trattamento idrotermale.

Mi è gradito porgere al prof. Scherillo un sincero ringraziamento per l'aiuto ed i consigli che anche in questa occasione mi ha dati.

Napoli, Istituto di Chimica industriale dell'Università, Gennaio 1959.

---

[2]) R. Sersale. *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat. Napoli [4], XXV (1958).

[3]) R. Sersale. *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* Nota I. L. c.

RIASSUNTO. — L'autore descrive le caratteristiche costituzionali di alcuni campioni di tufo « lionato » prelevati sia in prossimità di Valmontone, sia nei pressi del Divino Amore (Roma).

L'indagine ottica ha permesso di porre in evidenza che i minerali che tappezzano le venuzze o le cavità esistenti negli inclusi scoriacei, appartengono al gruppo delle zeoliti.

Si deve ritenere che anche la massa di fondo, cementante, sia di natura zeolitica; donde l'alta capacità di scambio basico osservata, l'elevata reattività del materiale, nonchè il suo caratteristico comportamento alla disidratazione.

L'indagine röentgenografica ha permesso poi di individuare nella *cabasite* il costituente zeolitico dei campioni di tufo « lionato » esaminati.

Analogamente al tufo giallo napoletano è lecito di ritenere che detta roccia abbia preso origine per autometamorfismo, dal materiale piroclastico originario sottoposto ad azione idrotermale o pneumatolitica.

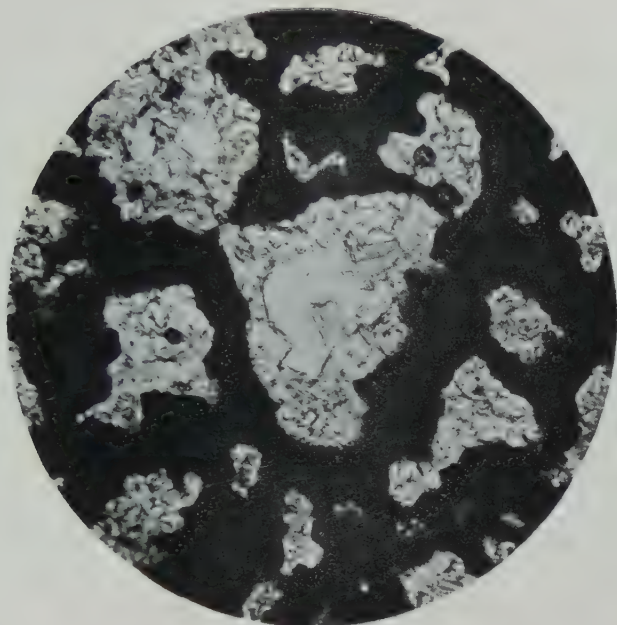
SUMMARY. — The mineral composition of some samples of tuff — commonly called « lionato » — coming from Valmontone and from the neighbourbood of Divino Amore (Rome), has been studied by the author.

The optical investigation showed that the mineral fragments surrounding the small veins or the holes which are present in the volcanic glass inclusions, belong to the zeolite family.

It's very likely that the cementing groundmass, too, consists of a zeolite; wherefore the very high base-exchange capacity, the particularly high reactivity observed by the author and the characteristic behaviour on thermal dehydration.

X ray photograms have beside shown that *chabasite* is the zeolitic constituent of this kind of tuff.

According to the origin of the napolitan yellow tuff, the mode of formation of the rock that is the matter of our study is principally related to an alteration of the volcanic glass because of an hydrothermal or pneumatolitic action.

Tufo « lionato » N. 1 (Valmontone); sezione sottile.

Nicols =; Ingr. × 90.

Nicols +; Ingr. × 90.

Lo stesso campo della fig. precedente: chiaramente visibile il costituente cristallino, debolmente birifrangente, che tappezza le cavità degli inclusi scoriacei.

Diam. camera mm. 114,59. Rad. Cu K.

A)

B)

a) Cabasite di Rubendörfel, presso Leitmeritz (Boemia)
b) Tufo « lionato » n° 1 (Valmontone).
c) Tufo « lionato » n° 2 (Divino Amore).
d) Ortoclasio.
e) Tufo « lionato » n° 1 (Valmontone), dopo trattamento idrotermale a p = ∽ 120 kg/cm^2; t°C = ∽ 330, per 30 ore, in presenza di soluzione di KOH 1 ÷ 3%.
f) Cabasite di Rubendörfel, sottoposta al medesimo trattamento di cui sopra. [cfr. *e*)].

Analogie costituzionali fra il « trass » renano ed il tufo giallo napoletano

Nota del prof. **Riccardo Sersale**, *presentata dal socio* **G. Malquori**

(Adunanza del dì 7 febbraio 1959)

« Trass » è la denominazione tecnica del prodotto ottenuto dalla macinazione di rocce tufacee di origine vulcanica, le quali, se polverizzate e impastate con calce spenta, hanno appunto la proprietà di fornire delle malte idrauliche.

Analogamente a quanto avviene per le pozzolane naturali, il comportamento del « trass » verso la calce è utilizzato anche mediante l'associazione di questo materiale al clinker di portland per costituire dei veri e propri cementi pozzolanici (Trass-zement).

L'esempio più conosciuto è quello del « trass » renano ricavato dalla macinazione della roccia tufacea assai tenera, di color grigio giallastro o bluastro, delle cave dell'Eifel, e particolarmente di quelle delle valli di Nette e di Brohl, in prossimità di Neuwied e di Andernach.

Probabilmente la utilizzazione delle qualità idrauliche del « trass » data dall'epoca romana, ma notizie precise a riguardo si hanno solo a partire dal secolo XVII°, e da allora, associato prima alla calce spenta e solo più tardi al cemento, l'impiego del « trass » renano nelle costruzioni delle opere subacquee si è andato generalizzando per l'Europa del centro e del nord. Particolarmente là dove al legante idraulico si è chiesto di resistere al tormento esercitato dagli agenti corrosivi presenti nell'acqua di immersione, com'è appunto il caso delle costruzioni marittime, per le quali l'azione « pozzolanica » del « trass » è stata giustamente valutata, apprezzata ed utilizzata sia per le opere portuali in genere sia per quelle di difesa dei litorali del Mare del Nord e del Mar Baltico [1]).

---

[1]) G. GIORGIS e U. ALVISI, *Pozzolane naturali e artificiali*. Gazz. Chim. Italiana, **29**; 233 (1899).

A. D. COWPER e F. L. BRADY, *Pozzolanas*. Depart. Scient. and Industr. Res. Bull. n° 2, London (1927).

F. M. LEA, *The Chemistry of Pozzolanas*. Proceed. of the Symposium on the Chemistry of Cements. Stockholm, 1938; p. 460.

F. M. LEA e C. H. DESCH, *The Chemistry of Cement and Concrete*. II Ediz., London (1956).

Der Rheinische Trass. Andernach, 1934.

Der Trasszement. Andernach, 1935.

* * *

La roccia tufacea originaria, compatta, si presenta in cava a contatto con materiale incoerente di origine vulcanica, eminentemente pomiceo. Uno strato intermedio di materiale poco coerente separa il tufo compatto da quello piroclastico incoerente su rammentato.

Le condizioni di giacitura ricordano per tanto quelle descritte dal prof. SCHERILLO per il tufo giallo napoletano, nell'esempio dei Ponti Rossi [2]). Anche qui la roccia compatta (tufo) è separata dalla pozzolana incoerente da un cuscinetto di « mappamonte ».

Circa la costituzione e la genesi dei tufi renani, dalla polverizzazione dei quali si ricava il « trass », le notizie delle quali si dispone indicano trattarsi di materiali di tipo alcalitrachitico come le pozzolane, le pomici ed i tufi del vulcanismo flegreo.

Si noti la stretta rassomiglianza fra la composizione chimica del tufo giallo napoletano e quella del « trass » renano.

TABELLA I.

	« Trass » renano [3])	Tufo giallo napoletano [4])
SiO_2	55,24 %	54,68 %
$Al_2O_3 + TiO_2$	16,98 »	17,70 »
Fe_2O_3	4,60 »	4,14 »
CaO	2,56 »	3,66 »
MgO	1,32 »	0,95 »
K_2O	5,00 »	6,38 »
Na_2O	4,28 »	3,43 »
SO_3	0,14 »	0,03 »
Perdita al fuoco	10,08 »	9,11 »

Il tufo renano di Andernach esaminato al microscopio in sezione sottile, appare costituito da una massa di fondo apparentemente isotropa, inglobante dei frammenti di pomici e dei cristalli dei minerali presenti nei materiali piroclastici originari: sanidino, augite, biotite, titanite, orneblenda ecc.

Secondo LEA e DESCH [5]) il costituente essenziale della massa di fondo,

[2]) A. SCHERILLO, *Petrografia chimica dei tufi flegrei*. Nota II. *Tufo giallo, mappamonte, pozzolana*. Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXII, 345. Napoli, (1955).

[3]) F. M. LEA, L. c.

[4]) R. SERSALE, *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano*. Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXV, pp. 181-207. Napoli, (1958).

[5]) L. c.

cementante, del tufo di Andernach, sarebbe un silico-alluminato alcalino di tipo zeolitico [6]) e proverrebbe dall'alterazione subita dal vetro vulcanico sotto l'azione di acque carboniche [7]).

Essendo stata, in passato, affacciata l'ipotesi che l'azione pozzolanica, cioè l'attività del «trass» verso la calce, fosse in rapporto con il comportamento zeolitico del materiale e, per precisare, con le sue attitudini allo scambio delle basi, si è cercato, per parte di diversi studiosi, di puntualizzare codesta proprietà, cimentando il « trass » renano verso soluzioni contenenti ioni Ca^{++} e ioni NH_4^+ [8]).

Si è constatato che la capacità dello scambio basico sussiste effettivamente per il « trass », e all'incirca nel rapporto degli equivalenti, ma si è oggi concordi nel ritenere che il chimismo che presiede all'azione pozzolanica si esplichi attraverso una trasformazione più profonda e complessa, nella quale giuocano quantità di calce ben superiori a quelle scambiabili con gli alcali del materiale di partenza, trasformazione che comporta altresì la scomparsa totale dei caratteri del sistema iniziale ed il riordino verso un assetto finale completamente diverso [9]).

* * *

Da quanto precede appare che il carattere zeolitico della massa di fondo, cementante, del tufo vulcanico renano, dalla cui polverizzazione prende origine il « trass », è stato intravisto ma non definito, nè si è potuto disporre finora dell'evidenza sperimentale relativa alla presenza di minerali zeolitici quali costituenti della massa di fondo di detto tufo.

Per tanto, avendo da tempo allo studio la costituzione e la genesi dei

---

[6]) W. Wittekindt, *Über die Analyse der Trass.* Zement, n.ri 13 e 14 (1933).

[7]) F. M. Lea e C. H. Desch, L. c., p. 360.

F. M. Lea, L. c., p. 467.

W. Eitel, *The physical chemistry of the silicates*, p. 1025, Chicago, 1954.

[8]) E. Berl e W. Urban, *Beiträge zur Kenntnis der hydraulischen Bindemittel.* Zeit. angew. Chemie, **36**, 568 (1923).

K. Biehl e W. Wittekindt, *Versuche zum Nachweis der zeolitischen Natur der Trass.* Tonind. Zeitung, **58**, 499, 515 (1934).

Q. Sestini e L. Santarelli, *Ricerche sulle pozzolane. I. Prove sulla natura zeolitica delle pozzolane.* Ann. Chim. Appl., **26**, 193 (1936).

Q. Sestini, *I cementi pozzolanici ed il loro controllo.* Ann. Chim. Appl., **27**, 105-125 (1937).

A. Steopoe, *Über die zeolitische Natur der Trass.* Tonind. Zeitung, **58**, 592 (1934).

[9]) F. M. Lea, L. c., pag. 469.

A. Travers, *Some remarks on the study of the permutitic properties of certain cements.* Proceed. of the Symposium on the Chemistry of Cements, Stockholm, 1938, pag. 500.

tufi esistenti nelle regioni: campana e laziale [10]), e colpiti dalla profonda rassomiglianza fra le composizioni chimiche del « trass » e del tufo giallo napoletano, abbiamo voluto esaminare il « trass » con gli stessi criteri e con le stesse modalità sperimentali che ci avevano permesso di confermare in modo inequivocabile la presenza dell'herschelite quale costituente fondamentale della massa cementante del tufo giallo napoletano, e di attribuire la genesi di tale tufo a fenomeni di autometamorfismo per azione idrotermale.

* * *

Il materiale di esame proviene per buona parte: quello litoide, da una vecchia raccolta del prof. O. Rebuffat, esistente in questo Istituto, quello in polvere (« trass »), da noi adoperato solo per controllo, ci è stato cortesemente inviato dal prof. R. Turriziani dell'Istituto di Chimica applicata dell'Università di Roma e dal prof. A. Rio del Laboratorio di Colleferro della Società Calci e Cementi di Segni.

Ci è gradito di porgere ad entrambi i più vivi ringraziamenti.

La composizione chimica dei differenti campioni è pressochè la stessa e qui di seguito riportiamo quella del materiale litoide che ha servito alla sperimentazione della quale diamo conto.

TABELLA II.

Tufo vulcanico di Andernach.
(sul secco a 105°C.).

SiO_2	56,01 %
$Al_2O_3 + TiO_2 + Mn_3O_4$	17,20 %
FeO	0,94 %
Fe_2O_3	3,54 %
CaO	2,98 %
MgO	1,71 %
K_2O	4,51 %
Na_2O	4,16 %
H_2O+	8,73 %
	99,78 %

[10]) R. Sersale, *L. c.*

R. Sersale, *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* Nota I. *Herschelite da vetro ricavato attraverso la fusione di roccia eminentemente sanidinica.* Nota II. *Alterazioni di ossidiane leucotefritiche artificiali.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI. Napoli, (1959).

R. Sersale, *Sulla natura zeolitica del tufo cosidetto « lionato » della regione vulcanica dei Colli Albani.* Nota I e II. Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI. Napoli, (1959).

R. Sersale, *Sulla natura zeolitica del « peperino » romano.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI. Napoli, (1959).

Anche il residuo insolubile, determinato seguendo i dettami delle norme vigenti per l'accettazione dei materiali pozzolanici non è gran che distante da quello presentato dal tufo giallo.

I bassi valori del residuo insolubile si conservano per un attacco assai più blando del precedente [11]).

TABELLA III.

(sul secco a 105°C).

	Residuo all'attacco acido-basico	
	*)	**)
Pozzolana del 2° periodo flegreo	24,59%	63,88%
Tufo giallo napoletano	11,68%	26,72%
Tufo vulcanico di Andernach	29,08%	39,30%

*) Con le modalità indicate dalle norme vigenti per l'accettazione delle pozzolane.

**) Si è adoperato acido-cloridrico diluito (1,5%) e successivamente soluzione di potassa caustica al 5%. Il materiale di partenza è stato macinato fino a non lasciar residuo sul setaccio di 10.000 maglie/cm². Per le altre modalità delle fasi operative: quantità di materiale, volume dei reattivi, temperatura, durata del contatto, valgono quelle delle norme ufficiali su dette.

Esaminato al microscopio in sezione sottile (Tav. I) mostra evidenti analogie con il tufo giallo napoletano.

Lo spettro di raggi X è anch'esso pressocchè identico a quello del tufo giallo ed a quello dell'herschelite (Tav. II-A).

L'herschelite è quindi il costituente zeolitico della massa di fondo del « trass » renano.

Identico è altresì l'andamento della disidratazione termica (fig. 1). La curva termo-ponderale è del tutto priva di tratti singolari, allo stesso modo di quel che si osserva per i materiali zeolitici.

Abbiamo voluto altresì precisare il comportamento del « trass » nei riguardi della capacità di scambio basico e paragonare codesto comportamento con quello del tufo giallo napoletano.

I materiali di esame (gr. 10) moliti fino a non lasciar residuo sul setaccio di 10.000 maglie/cm², sono stati posti in contatto con 800 cc. di una soluzione N/10 di cloruro ammonico, in bottiglie di vetro di Jena e mantenuti in agitazione per 70-80 ore.

Di poi, su di un volume di soluzione limpida, esattamente pipettata, si

11) R. Sersale, *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano*, L. c.

sono determinati i milliequivalenti di ammonio rimossi dalla soluzione e quelli di calcio, potassio e sodio, passati in soluzione per effetto dello scambio.

Tufo vulcanico di Andernach.

Tufo giallo napoletano.

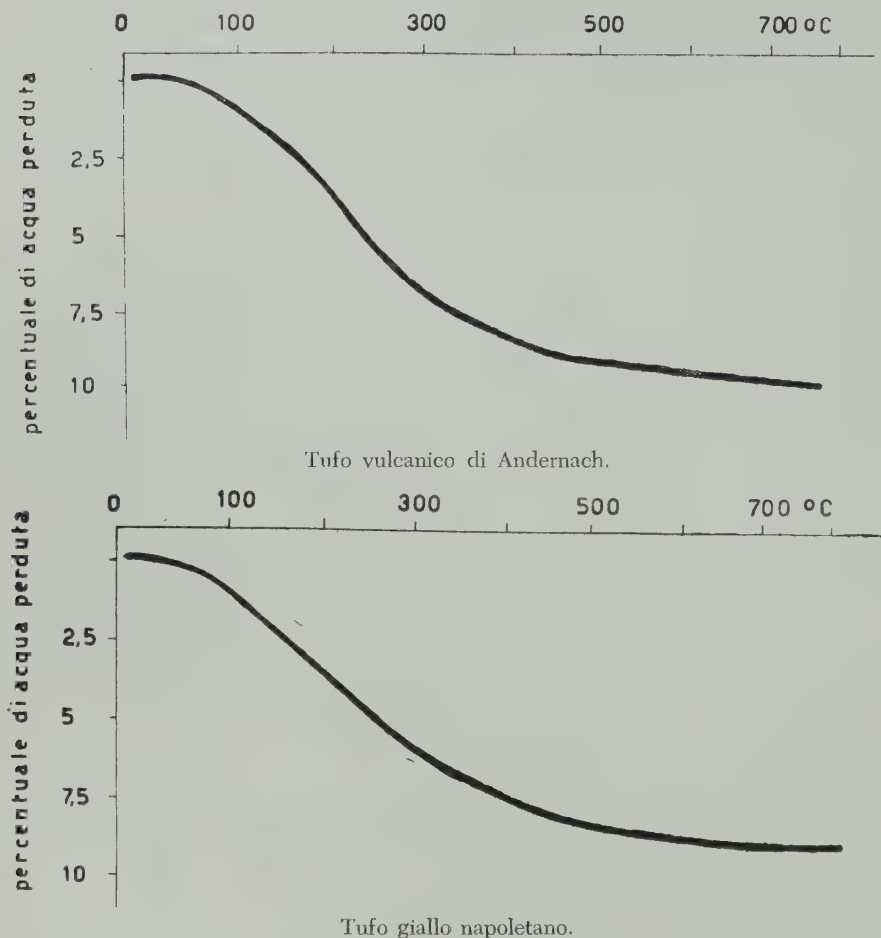



Fig. 1.

Diagrammi perdita di peso/temperatura.

Si è scelta per la prova la soluzione di cloruro ammonico perchè è noto [12]) che la cabasite reagisce particolarmente bene con soluzioni di sali d'ammonio e l'herschelite rappresenta un termine ad alto contenuto di potassio della serie delle cabasiti.

Il risultato della sperimentazione, riportato nella Tab. IV e nella fig. 2, conferma le precedenti acquisizioni circa l'analogia costituzionale fra i due tufi vulcanici.

---

[12]) W. Eitel, L. c., pag. 1020.
R. Sersale, *Sulla natura zeolitica del tufo cosidetto « lionato », ecc.*, L. c.

TABELLA IV.

Capacità di scambio basico con soluzione di cloruro ammonico. (N/10 circa).

Materiale di partenza	Milliequivalenti di NH_4 rimossi dalla soluzione	Milliequivalenti passati nella soluzione			Totale milliequivalenti scambiati
		K	Na	Ca	
*)					
(1) Tufo giallo napoletano	16,47	6,81	1,71	8,15	16,67
(2) Tufo vulcanico di Andernach	13,08	4,29	6,06	2,99	13,34

*) I numeri che compaiono fra parentesi in questa tabella individuano il materiale di cui alla fig. 2.

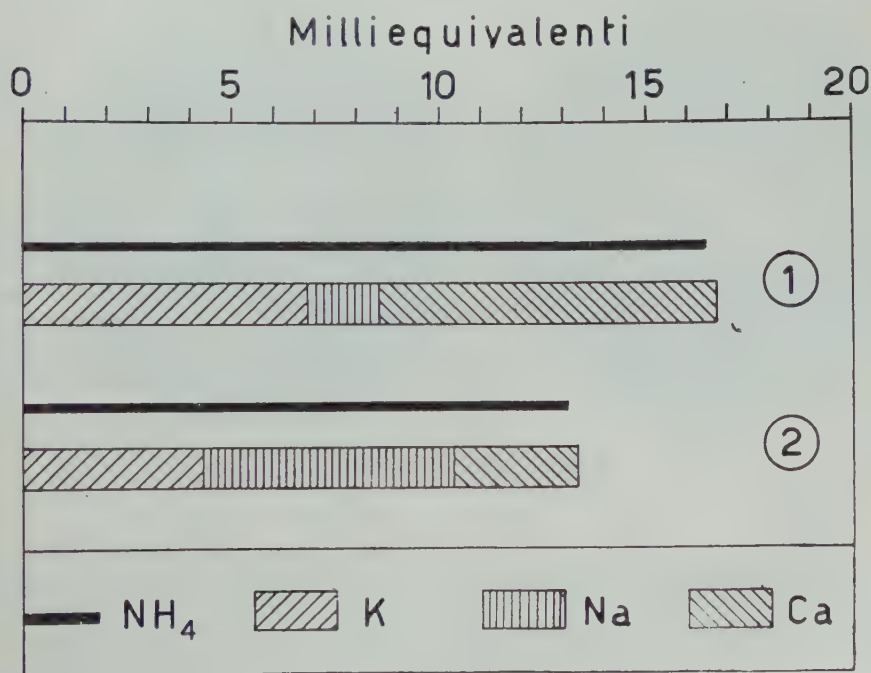



Fig. 2.

Rappresentazione dei risultati dello scambio basico, riportati in tabella IV.

Come il tufo giallo napoletano, anche il « trass » sottoposto a trattamento idrotermale a pressione elevata ed in presenza di soluzione diluita di KOH, si feldspatizza [13]) (Tav. II-B).

Il feldspato stabile che compare a seguito del suddetto trattamento è l'ortoclasio, e di pari passo che scompaiono i caratteri zeolitici del materiale di partenza si innalza il residuo insolubile mentre diminuisce il titolo di acqua stabilmente legata (al di sopra di 105°C).

* * *

Da quanto precede risalta evidente l'analogia costituzionale fra il «trass» renano ed il tufo giallo napoletano.

La massa di fondo, cementante, di natura zeolitica, ha per costituente fondamentale l'herschelite, e proviene dalla alterazione del vetro dei materiali vulcanici, piroclastici, molto probabilmente per autometamorfismo a seguito di azioni di carattere idrotermale o pneumatolitico.

Quest'ultima affermazione risulta giustificata dal fatto che ci è stato possibile, partendo dalle pozzolane flegree, di riprodurre per trattamento idrotermale, in condizioni opportune, sia il tufo giallo sia il termine di passaggio, il cosidetto « mappamonte » [14]), che trovasi al contatto fra la roccia compatta e la vera e propria pozzolana.

Non possedendo fino ad oggi il materiale piroclastico incoerente, o poco coerente, che accompagna la pietra tufacea delle cave dell'Eifel, non ci è stato possibile di estendere la sperimentazione idrotermale alla ricostruzione del su detto tufo renano.

Le analogie di costituzione e di comportamento fra « trass » e tufo giallo sono tuttavia tali da rendere lecito di estrapolare alla genesi del primo le considerazioni dedotte dall'assieme delle risultanze sperimentali delle quali disponiamo oggi per il secondo dei tufi studiati.

Ringrazio il Prof. Scherillo per i suggerimenti ed i consigli che mi ha dati.

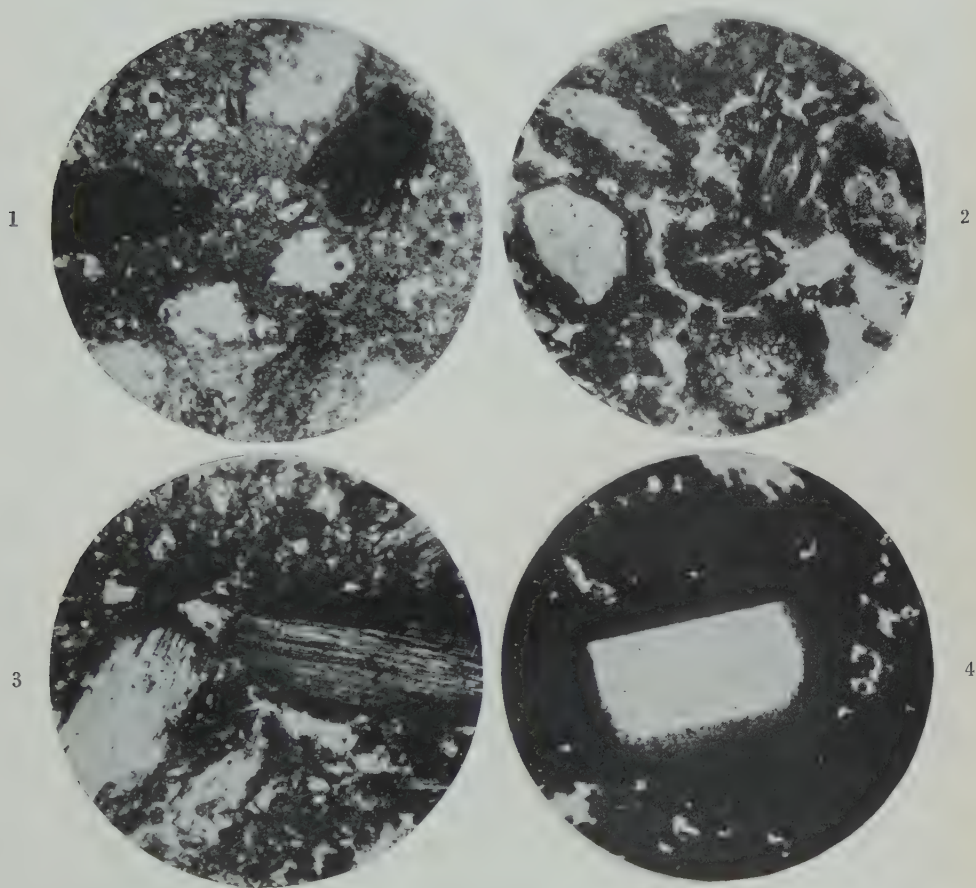
Napoli, Istituto di Chimica Industriale dell'Università, gennaio 1959.

Riassunto. — È stato posto in evidenza che per la composizione, i caratteri ottici e röntgenografici, nonchè per l'assieme del comportamento (disidratazione, reattività, capacità di scambio basico), una stretta analogia sussiste fra il tufo giallo napoletano e il tufo vulcanico dell'Eifel, dalla cui macinazione si ricava il cosidetto « trass » renano.

---

[13]) R. Sersale, *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* L. c.

[14]) R. Sersale, *Indagini intorno alla genesi del tufo giallo napoletano.* Atti VIII Congr. Naz. di Chimica. Torino, maggio 1958.

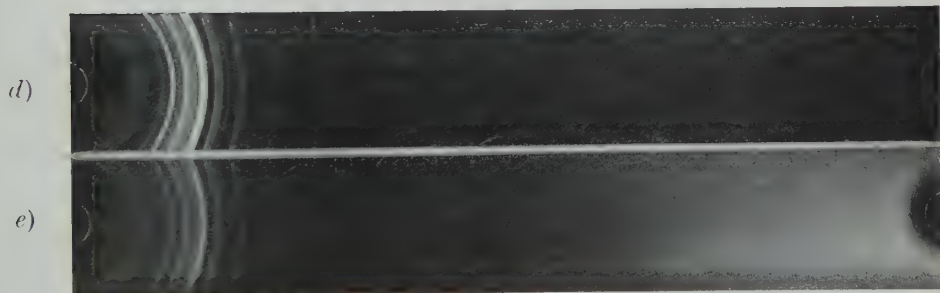
Sezione sottile, luce naturale; ingr. ×45, ridotto a 30

N. 1: Tufo vulcanico di Andernach. — Pomici e frammenti di fenocristalli di sanidino, inglobati nella massa cementante.

N. 2: Tufo giallo napoletano. — Varietà meno compatta. La sostanza interstiziale è poco distinta dai costituenti maggiori.

N. 3: Tufo giallo napoletano. — Varietà compatta. Pomici con frammenti di fenocristalli di sanidino.

N. 4: Tufo vulcanico di Andernach. — Frammento di fenocristallo di sanidino.

A)

B)

Diam. camera mm. 114,59. Rad. Cu K.

a) Herschelite di Aci Castello (Catania).

b) Tufo giallo napoletano.

c) Tufo vulcanico di Andernach.

d) Ortoclasio.

e) Tufo di Andernach, dopo trattamento idrotermale a $p = \backsim 120$ Kg/cm², $t = \backsim 330°C$, con soluzione di KOH all'1%.

Costituente della massa di fondo, cementante, è una zeolite, e per precisare: *l'herschelite.*

Entrambi i materiali posseggono notevole attività « pozzolanica »: come le pozzolane naturali essi sono cioè capaci di fornire dei leganti idraulici se opportunamente associati alla calce o al cemento.

SUMMARY. — Some investigations on chemical composition, optical characters, X-ray pattern, behaviour on thermal dehydration, reactivity, base-exchange capacity, have led to conclusion that napolitan yellow tuff and the volcanic tuff of the Eifel region (rhenish district) — from which, after milling, « trass » is obtained — have essential features in common.

The dominant constituent of the cementing groundmass of these trachytic tuffs consists of a zeolite (*herschelite*).

Both the rocks have high « pozzolanic » activity: with the natural pozzolanas they share the ability to give hydraulic binders after mixing with lime or cement.

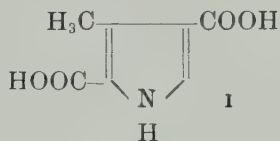
Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota XI. Ossidabilità dell' acido 2, 3, 4-pirroltricarbonico in relazione a sistemi naturali a scheletro pirrolico *)

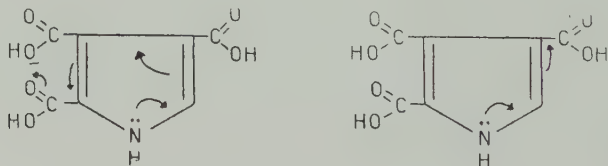
Nota della dott. **Rachele Scarpati**

e del socio corrispondente **Rodolfo Alessandro Nicolaus**

(Adunanza del dì 7 marzo 1959)

In un precedente lavoro è stato studiato il comportamento all'ossidazione con $KMnO_4$ e con H_2O_2 della serie completa degli acidi c-metilpirrolici [1]) e si è osservato che, in linea di massima, lo scheletro di questi acidi, con posizioni α non sostituite, viene quasi completamente distrutto nelle condizioni di ossidazione da noi impiegate; fa eccezione a questa regola l'acido 3-metil-2,4-pirroldicarbonico (I) che resiste all'azione di ambedue gli ossidanti.

H_3C — COOH
HOOC — N — H
I

Le considerazioni qualitative, fatte a proposito dell'acido (I), facevano prevedere che anche l'acido 2,3,4-piroltricarbonico (II) non venisse demolito, in quanto i carbossili in posizione α' e in posizione β, rispetto alla posi-

II

zione α non sostituita, sottraendo elettroni al resto della molecola, dovrebbero determinare una diminuzione della reattività della molecola stessa. Per controllare questa previsione e per l'interesse che l'acido (II) presenta in re-

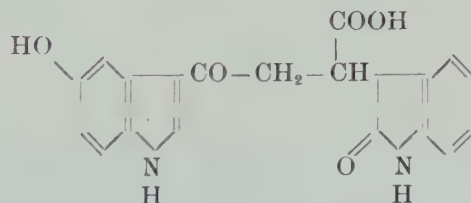
*) Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.

1) Nicolaus R. A., Scarpati R. e Forino C. *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota X. *Ossidabilità degli acidi metilpirrolici.* Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat., Napoli, [4] **26**, 52 (1959).

lazione allo studio dei sistemi naturali a scheletro pirrolico, abbiamo sottoposto questo acido al trattamento con $KMnO_4$ e con H_2O_2. L'esperienza ha dato i risultati attesi per ciò che riguarda l'ossidazione permanganica: infatti, anche se l'acido viene tenuto per lungo tempo in presenza dell'ossidante, all'analisi cromatografica di confronto la miscela di reazione dà luogo soltanto alla macchia dell'acido di partenza. L'ossidazione con H_2O_2 porta invece a demolizione quasi completa della struttura pirrolica e l'acido (II) non è comunque identificabile nella miscela di reazione. Questo comportamento non è facilmente spiegabile, tuttavia si può pensare che il nuovo sostituente di seconda specie in posizione β', sottraendo ulteriormente elettroni al resto della molecola, faccia sì che, nella ossidazione con H_2O_2, abbia il sopravvento qualche meccanismo negli altri casi del tutto secondario; è tuttavia difficile precisare una ipotesi di questo genere dato che ben poco è noto sul modo di procedere delle reazioni di ossidazione.

Allo scopo di controllare se una struttura più complessa, in cui siano presenti raggruppamenti tali da far prevedere la formazione dell'acido (II), dia effettivamente luogo, per ossidazione permanganica, a quest'ultimo, abbiamo sottoposto ad una ossidazione di questo tipo la violaceina, pigmento violetto, prodotto dal *Chromobacterium violaceum.*

Indagini condotte da altri sperimentatori allo scopo di stabilire la struttura di questo pigmento [2]), hanno portato all'isolamento di un acido che è stato ottenuto dalla violaceina per azione degli alcali in presenza di zinco [3]);

COOH
HO — CO—CH_2—CH
N H — O N H

III

---

[2]) Beer R. J. S., Kenneth Clarke, Khorana H. G. and Robertson Alexander. *The Chemistry of Bacteria.* Part I. *The Synthesis of Hydroxyindoles.* J. Chem. Soc., **1948**, 1605.

Beer R. J. S., Kenneth Clarke, Khorana H. G. and Robertson Alexander. *The Chemistry of Bacteria.* Part II. *Some Degradation Products of Violacein.* J. Chem. Soc., **1949**, 885.

Beer R. J. S., Jennings B. E. and Robertson Alexander. *The Chemistry of Bacteria.* Part III. *An Indolylpyrrylmethene from Violacein.* J. Chem Soc., **1954**, 2679.

Ballantine J. A., Barrett C. B., Beer R. J. S., Boggiano B. G., Eardley S., Jennings B. E. and Robertson Alexander. *The Chemistry of Bacteria.* Part. V. *Some Acylindoles.* J. Chem. Soc., **1957**, 2227.

[3]) Ballantine J. A., Barrett C. B., Beer R. J. S., Boggiano B. G., Clarke K., Eardley S., Jennings B. E. and Robertson Alexander. *The Chemistry of Bacteria.* Part IV. *A C_{20}-Acid from Violacein.* J. Chem. Soc., **1957**, 2222.

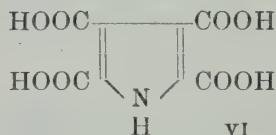
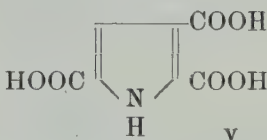
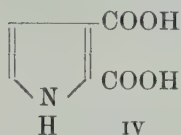
a questo acido, anche in base alla sintesi del suo trimetilderivato [4]), è stata attribuita la struttura (III).

Se, come è estremamente probabile, il nucleo 5-ossindolico β-sostituito dell'acido (III) è presente anche nella violaccina, l'ossidazione permanganica di questo pigmento dovrebbe procedere fino a formazione dell'acido (II) (accompagnato, naturalmente, dai prodotti di ossidazione derivanti dal resto della molecola). Conformemente alle previsioni, nella miscela di ossidazione permanganica del pigmento, sottoposta all'analisi cromatografica, si è rivelato presente l'acido 2,3,4-pirroltricarbonico (II).

Successivamente abbiamo sottoposto alla ossidazione permanganica la sepiomelanina. Infatti è di notevole interesse per gli studi sulla struttura di questo pigmento, come diremo in seguito, la presenza o meno dell'acido (II) fra i prodotti della sua demolizione ossidativa. I risultati delle ossidazioni preliminari eseguite sull'acido (II) giustificavano il non ritrovamento di questo acido nella ossidazione con H_2O_2 [5]); ma non permettevano di escluderne il ritrovamento nella miscela di ossidazione permanganica. Questa miscela, sottoposta all'analisi cromatografica di confronto, rivela la presenza degli acidi 2,3-pirroldicarbonico (IV), 2,3,5-pirroltricarbonico (V), 2,3,4,5-pirroltetracarbonico (VI) già identificati nelle miscele di ossidazione eseguite in altre condizioni [5]), [6]), [7]).

COOH, COOH, N, H — IV

HOOC, COOH, COOH, N, H — V

HOOC, COOH, HOOC, COOH, N, H — VI

Una indagine rivolta allo smistamento degli acidi (II), (IV), (V), (VI) ha permesso di risolvere il problema con una cromatografia bidimensionale per la quale si sono usati come eluenti in un primo momento Etanolo-Ammoniaca al 33% - Acqua (80 : 4 : 16), e successivamente Butanolo - Acido Acetico - Acqua (60 : 15 : 25); in questo modo è possibile avere uno smistamento soddisfacente come risulta dalla Fig. 1 che rappresenta il cromatogramma degli acidi sintetici.

---

[4]) Barrett C. B., Beer R. J. S., Dodd G. M. and Robertson Alexander. *The Chemistry of Bacteria.* Part VI. *The Synthesis of a Trimethyl Derivative of the C_{20}-Acid from Violacein.* J. Chem. Soc., **1957**, 4810.

[5]) Nicolaus R. A. e Mangoni L. *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota IV. *Cromatografia su carta degli acidi pirrol-carbonici e applicazioni allo studio dei pigmenti neri.* Gazz. Chim. Ital., **85**, 1397 (1955).

[6]) Panizzi L. e Nicolaus R. A. *Ricerche sulle melanine.* Nota I. *Sulla melanina di seppia.* Gazz. Chim. Ital., **82**, 435 (1952).

[7]) Nicolaus R. A., Vitale A. e Piattelli M. *Acido 2,3,4,5-pirroltetracarbonico nell'ossidazione della melanina di seppia.* Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat., [4], **25**, 220 (1958).

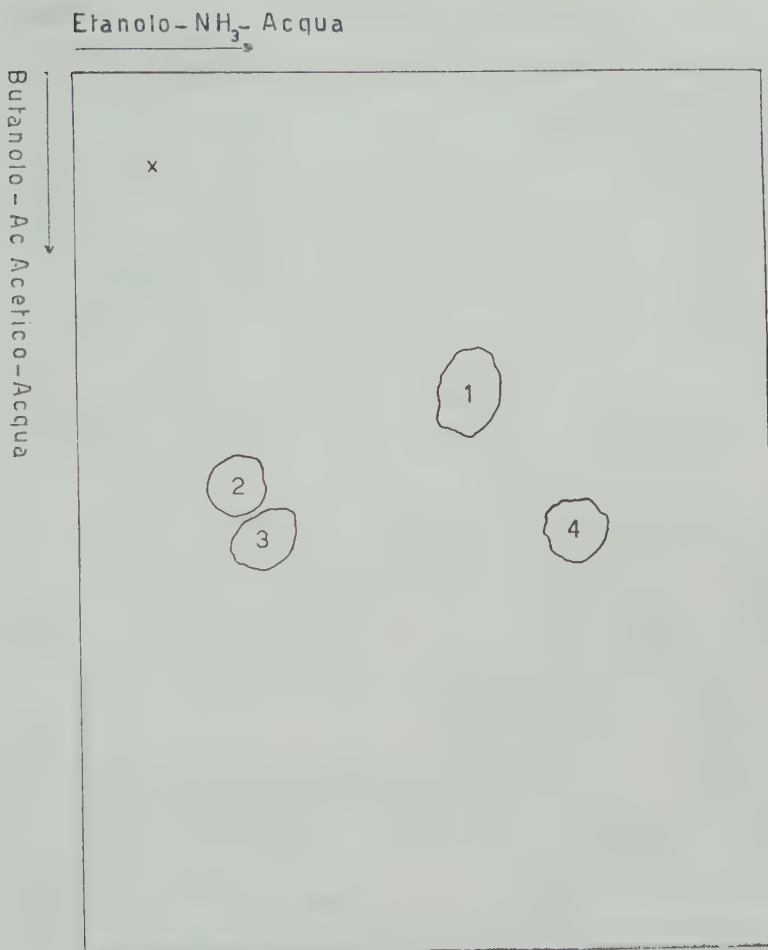



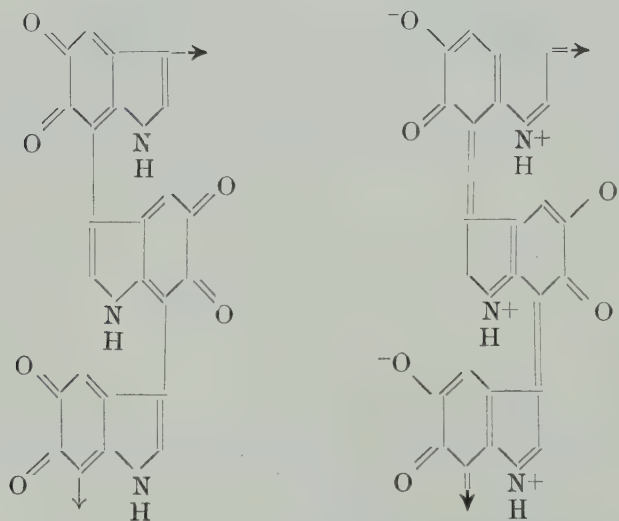
Fig. 1.

1 = Acido 2,3,5-pirroltricarbonico (V)
2 = Acido 2,3,4-pirroltricarbonico (II)
3 = Acido 2,3,4,5-pirroltetracarbonico (VI)
4 = Acido 2,3-pirroldicarbonico (IV)

Operando nelle medesime condizioni con i prodotti di ossidazione della sepiomelanina, anche in miscela con campioni sintetici dell'acido (II) e dell'acido (VI), l'acido 2,3,4-pirroltricarbonico (II) risulta assente.

Per avere una ulteriore conferma della resistenza dell'acido (II) all'azione del $KMnO_4$, anche in presenza dei prodotti di demolizione ossidativa della sepiomelanina, abbiamo eseguito l'ossidazione del pigmento in presenza di questo acido. Il risultato della analisi cromatografica della miscela di ossidazione mette chiaramente in evidenza, in questo caso, la presenza dell'acido in questione.

Pertanto resta stabilito che la sepiomelanina, per ossidazione con $KMnO_4$, non dà luogo all'acido 2,3,4-pirroltricarbonico (II). Ciò può apparire in contrasto con la struttura (VII) suggerita da Bu' Lock e Harley-Mason [8]); tuttavia le considerazioni di Cromartie e Harley-Mason [9]), circa la non aromaticità dei nuclei pirrolici nelle unità 5,6-indolchinoniche legate via 3,7, possono spiegare il non ritrovamento dell'acido (II) nella miscela di ossidazione senza che si debba rimettere in discussione la posizione di collegamento delle unità indolchinoniche. Resta però il fatto che la stabilità dell'acido 2,3,4-pirroltricarbonico (II) rispetto all'azione del $KMnO_4$ e la possibilità che l'analisi cromatografica offre di rivelare nella miscela di ossidazione anche tracce di acidi pirrolici, rendono sorprendente, in base alla ipotetica struttura (VII), l'assenza completa dell'acido (II); infatti, se si può ammettere un riassestamento a nucleo pirrolico delle unità terminali, siano esse coniugate con pro-

O O N H O O N H O O N H
⁻O O N+ H O⁻ O N+ H ⁻O O N+ H

VII

teine o meno, non si può escludere che alcune unità intermedie possano assestarsi allo stesso modo.

In conclusione, i nostri risultati, mentre non permettono affatto di escludere l'attacco delle unità indolchinoniche via 3,7 (tanto più che l'acido 2,3,4,5-pirroltetracarbonico, identificato nella miscela di ossidazione, può es-

---

[8]) Bu' Lock J. D. and Harley-Mason J. *Melanin and its Precursors.* Part II. *Model Experiments on the Reactions between Quinones and Indoles, and Consideration of a Possible Structure for the Melanin Polymer.* J. Chem. Soc., **1951**, 703.

[9]) Cromartie R. L. T. and Harley-Mason J. *Melanin and its Precursors. The oxidation of methylated 5,6-Dihydroxyindoles.* Biochem. J., **66**, N° 4, 713, (1957).

sere originato da unità intermedie legate attraverso questa via e coniugate in posizione 2 con proteine o con altre unità indolchinoniche), mettono in evidenza, ancora una volta, quanto si sia lontani da una definitiva chiarificazione della struttura delle melanine, ed in particolare la necessità di investigare meglio le proprietà che ci si devono attendere da una struttura come la (VII).

Siamo molto grati al Dr. Luciano Caglioti del Politecnico di Zurigo per averci fornito un campione di violaceina.

Parte sperimentale

Ossidazione permanganica dell'acido 2,3,4-pirroltricarbonico (II).

50 mg del sale acido di K di (II) [10]) si portano in soluzione con 0,6 cm³ di K_2CO_3 2N, poi, a porzioni di 0,5 cm³, si aggiunge $KMnO_4$ al 3% fino a che la colorazione violetta, dopo l'ultima aggiunta, è nettamente visibile per 2 ore (consumo $KMnO_4$: circa 2,5 cm³). Si distrugge l'eccesso di ossidante con Na_2SO_3, si porta all'ebollizione e si filtra a caldo il biossido di manganese che si lava per tre volte con 1 cm³ di acqua calda. Il filtrato, raffreddato a 10°, viene acidificato nettamente con HCl conc. ed estratto per tre volte con 2-3 cm³ di etere, successivamente per tre volte con 2-3 cm³ di acetato di etile. Gli estratti dei due solventi, lavati con 0,5 cm³ di acqua, vengono seccati su $MgSO_4$, filtrati e svaporati in due provettine (diametro 3 mm, altezza 3 cm). I solidi bianchi residui sono portati in soluzione con 0,1-0,2 cm³ di una miscela idroalcoolica 1:1; quindi su un foglio di carta Whatmann n° 1 si segnano 4 punti in cui si pongono rispettivamente:

a) Soluzione dell'acido 2,3,4-pirroltricarbonico;
b) Soluzione dell'estratto etereo della miscela ossidata;
c) Soluzione dell'estratto con acetato di etile della miscela ossidata;
d) Miscela di *a*), *b*), *c*) [11]).

Sia l'estratto etereo che quello con acetato di etile, nel cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido Acetico-Acqua (60:15:25) e spruzzato con DZA [12]), presentano una sola macchia viola a Rf 0,32 corri-

---

[10]) Nicolaus R. A. e Mangoni L. *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota V. *Acido 2,3,4-pirrolcarbonico.* Gazz. Chim. Ital., **86**, 358 (1956).

[11]) Le quantità di soluzione da portare sulla carta vengono trovate con prove preliminari tenendo conto che comunemente sono sufficienti, per ottenere un buon cromatogramma, 0,01 cm³ di una soluzione al 0,25%. Tutte le analisi cromatografiche sono state fatte con il metodo discendente.

[12]) Si spruzza il cromatogramma prima con una soluzione del sale di diazonio dell'acido solfanilico, e, dopo breve tempo, con NaOH 0,2N come è stato più volte ricordato.

spondente, come Rf e come colore, a quella dell'acido (II) posto per confronto. Nel cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca al 33 % - Acqua (80:4:16) e spruzzato con DZA ambedue gli estratti presentano una sola macchia di colore viola a Rf 0,12 corrispondente, come Rf e come colore, a quella dell'acido (II) posto per confronto.

Ossidazione con H_2O_2 dell'acido 2,3,4-pirroltricarbonico (II).

50 mg del sale acido di K di (II) si portano in soluzione con 0,3 cm^3 di Na_2CO_3 2N e vi si aggiunge 0,1 cm^3 di perneozonio Erba diluito 1:1 con acqua distillata. Dopo 6 ore si aggiungono ancora 0,15 cm^3 di perneozonio alla stessa diluizione; trascorse 14 ore dalla seconda aggiunta si diluisce con 1 cm^3 di H_2O, si acidifica nettamente la soluzione, raffreddata a 10°, con HCl conc. e si estrae per tre volte con 1,5 cm^3 di etere e successivamente per tre volte con 1,5 cm^3 di acetato di etile. Si procede poi con le operazioni descritte a proposito della ossidazione permanganica.

Nel cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido Acetico-Acqua (60:15:25) e spruzzato con DZA l'estratto etereo non presenta alcuna macchia, quello con acetato di etile presenta due debolissime macchie gialle a Rf 0,20 e a Rf 0,34 che non sono state identificate. Nel cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca al 33 % - Acqua (80:4:16) e spruzzato con DZA l'estratto etereo non presenta alcuna macchia, quello con acetato di etile presenta due debolissime macchie gialle a Rf 0,40 e ad Rf 0,57 che non sono state identificate.

Ossidazione permanganica della violaceina.

200 mg di violaceina si sospendono in 2 cm^3 di K_2CO_3 2N quindi si aggiunge $KMnO_4$ al 3%, badando che la temperatura non superi i 27°, fino a che la colorazione del $KMnO_4$ è visibile per 2 ore dopo l'ultima aggiunta (consumo $KMnO_4$: circa 30 cm^3). Si distrugge l'eccesso di ossidante con Na_2SO_3, si porta all'ebollizione e si filtra il biossido di manganese che si lava per tre volte con 2 cm^3 di acqua calda. Il filtrato, raffreddato a 10°, viene portato a pH 3,5- - 4,5 (debole colorazione al rosso congo) mediante l'aggiunta di qualche goccia di HCl conc., e addizionato di 4-5 gocce di $CaCl_2$ al 50%. Dopo 1 ora si filtra il precipitato formatosi, si acidifica nettamente e si estrae per tre volte con 4 cm^3 di acetato di etile. Gli estratti, lavati con 1 cm^3 di acqua, seccati su $MgSO_4$, filtrati e svaporati in una provettina, vengono ripresi con 0,1 cm^3 di acqua distillata; la dissoluzione non è completa ed il liquido viene filtrato dalla parte insolubile con una pipetta munita di cappuccio di ovatta. Su un foglio di carta Whatmann n° 1 si segnano 3 punti in cui si pongono rispettivamente:

a) Soluzione dell'acido 2,3,4-pirroltricarbonico;
b) Soluzione dell'estratto con acetato di etile della miscela ossidata;
c) Miscela di *a*) e *b*)[11]).

Nel cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Butanolo-Acido Acetico-Aqua (60:15:25) e spruzzato con DZA l'estratto con acetato di etile presenta due macchie di colore violetto ed una macchia di colore giallo. Una delle macchie violette presenta Rf 0,33 corrispondente a quella dell'acido (II) usato per confronto.

Nel cromatogramma ottenuto usando come fase mobile Etanolo-Ammoniaca al 33% - Acqua (80:4:16) e spruzzato con DZA l'estratto con acetato di etile presenta tre macchie di colore violetto ed una di colore giallo. Una delle macchie violette presenta Rf 0,12 corrispondente a quella dell'acido (II) usato per confronto.

Ossidazione permanganica della sepiomelanina.

Il nero di seppia, ottenuto per svuotamento meccanico delle borse e conservato per circa due mesi in HCl 1:1, si filtra, si lava con acqua fino a scomparsa della reazione acida, quindi con alcool a 95°, infine si essicca nel vuoto su P_2O_5. 500 mg del pigmento, ben polverizzato, vengono sospesi in 6 cm^3 di K_2CO_3 2N e trattati con $KMnO_4$ al 3% operando nel modo descritto a proposito della violaceina (consumo del $KMnO_4$: circa 70 cm^3).

Si pone su un foglio di carta Whatmann n° 1 l'estratto con acetato di etile svaporato, ripreso con 0,1 cm^3 di acqua e filtrato dalla parte insolubile mediante una pipetta munita di un cappuccio di ovatta [11]); quindi si eluisce in un primo momento in Etanolo-Ammonica al 33% - Acqua (80:4:16) facendo migrare il solvente per 14 cm e successivamente in Butanolo-Acido Acetico-Acqua (60:15:25) facendo migrare il solvente per 22 cm.

Nel cromatogramma ottenuto, spruzzato con DZA, sono nettamente visibili le macchie corrispondenti all'acido (IV) e all'acido (V); è presente inoltre una macchia attribuibile all'acido (VI) o all'acido (II) (cfr. Fig. 1).

Allo scopo di individuare l'acido che ha dato origine a questa macchia abbiamo eseguito due cromatografie dei prodotti di ossidazione della melanina in miscela rispettivamente con l'acido (II) e con l'acido (VI). Nel cromatogramma ottenuto dalla prima miscela sono visibili le due macchie corrispondenti all'acido (II) e all'acido (VI); mentre nel cromatogramma ottenuto dalla seconda miscela non è visibile la macchia corrispondente all'acido (II).

Ossidando nelle condizioni descritte 500 mg di melanina in presenza di 10 mg di acido (II) e sottoponendo la miscela di ossidazione all'analisi cromatografica bidimensionale citata, si ottiene un cromatogramma in cui sono nettamente visibili le macchie corrispondenti agli acidi (II), (IV), (V) e (VI).

Napoli, Istituto di Chimica Organica dell'Università, marzo 1959.

Riassunto. — Stabilito il comportamento alla ossidazione dell'acido 2,3,4-pirroltricarbonico (II), sono stati sottoposti alla ossidazione permanganica i pigmenti violaceina e sepiomelanina. Come prevedibile, fra i prodotti della demolizione della violaceina si identifica l'acido (II); questo non è invece presente fra i prodotti derivanti dalla ossidazione della sepiomelanina. Vengono fatte alcune considerazioni sulla struttura di quest'ultimo pigmento.

Summary. — After an investigation about the behaviour of 2,3,4-pyrroletricarboxylic acid (II) under oxidation, the pigments violacein and sepiomelanin have been oxidized in the same conditions. As expected, the acid (II), was found among the products obtained from violacein; no trace of it could be detected among the products obtained after oxidation of sepiomelanin. A few points about the structure of sepiomelanin are briefly discussed.

Sugli acidi pirrolcarbonici.

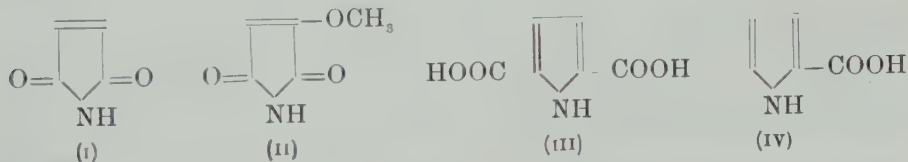
Nota XII. - Sintesi di acidi alchilpirrolici in relazione alla struttura di un pigmento prodigiosino-simile *).

Nota del socio corrispondente **Rodolfo Alessandro Nicolaus** *e dei dottori* **Giuseppe Narni, Mario Piattelli, Achille Vitale**

(Adunanza del 7 marzo 1959)

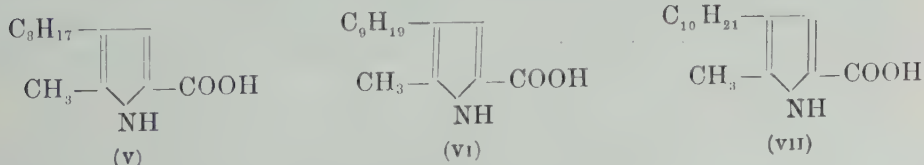
In un precedente lavoro [1] si è riferito sui primi risultati ottenuti nell'indagine chimica su un pigmento rosso di formula $C_{25}H_{35}ON_3$ isolato da un ceppo di Streptomyces; gli spettri U.V. ed I.R. di tale sostanza, assai simili a quelli della prodigiosina ($C_{20}H_{25}ON_3$) [2], rendevano molto probabile la presenza di un sistema cromoforo comune e lasciavano presumere che i due pigmenti fossero omologhi.

L'esame dei prodotti di degradazione ossidativa del prodigiosino-simile permetteva infatti di identificare le sostanze seguenti:

O= =O NH (I) — —OCH₃ O= =O NH (II) — HOOC COOH NH (III) — —COOH NH (IV)

dimostrandosi così la presenza nella molecola di almeno due nuclei pirrolici diversamente sostituiti; la formazione di questi prodotti di ossidazione, pur non chiarendo in qual modo tali nuclei fossero legati tra loro, dimostrava l'esistenza di una certa relazione con la struttura della prodigiosina.

Nel corso del presente lavoro si è cercato di identificare qualche prodotto di degradazione che potesse fornire indicazioni sulla costituzione del terzo anello. Poichè in precedenza l'ossidazione del pigmento prodigiosino-simile aveva condotto all'isolamento di un acido grasso, localizzabile cromatograficamente tra un C_8 e un C_{10}, presumibilmente proveniente dall'anello in questione, si sono preparati per sintesi gli acidi

C_8H_{17}— CH_3— —COOH NH (V) — C_9H_{19}— CH_3— —COOH NH (VI) — $C_{10}H_{21}$— CH_3— —COOH NH (VII)

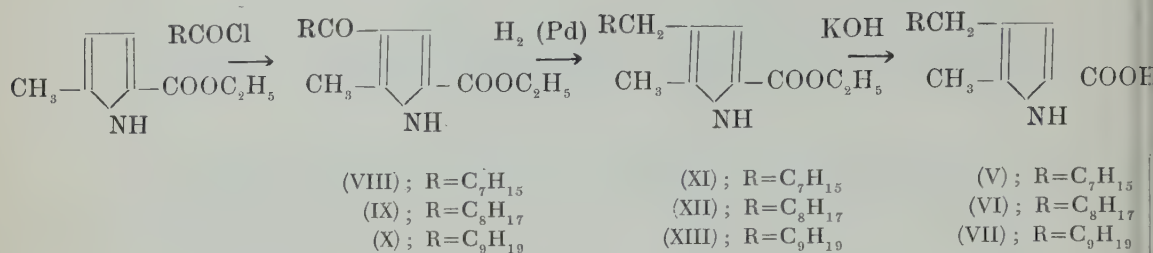
---

*) Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.

secondo il seguente schema:

CH_3—[pirrolo]—$COOC_2H_5$ (NH) $\xrightarrow{RCOCl}$ RCO—, CH_3—[pirrolo]—$COOC_2H_5$ (NH) $\xrightarrow{H_2 (Pd)}$ RCH_2—, CH_3—[pirrolo]—$COOC_2H_5$ (NH) $\xrightarrow{KOH}$ RCH_2—, CH_3—[pirrolo] COOH (NH)

(VIII); $R=C_7H_{15}$
(IX); $R=C_8H_{17}$
(X); $R=C_9H_{19}$

(XI); $R=C_7H_{15}$
(XII); $R=C_8H_{17}$
(XIII); $R=C_9H_{19}$

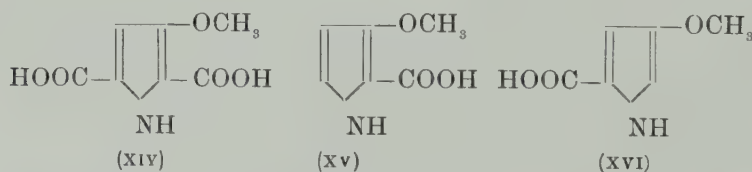
(V); $R=C_7H_{15}$
(VI); $R=C_8H_{17}$
(VII); $R=C_9H_{19}$

Tali acidi, cristallizzabili da ligroina, si presentano in aghi incolori, che all'aria assumono una leggera colorazione rosa. Cromatografati su carta, forniscono con DZA macchie giallo-verdi con Rf molto vicini.

Un confronto cromatografico con la miscela dei prodotti di degradazione del pigmento prodigiosino-simile dimostra che essi non sono presenti nella miscela stessa; ciò d'altra parte non ha valore determinante in quanto gli acidi di sintesi, per ossidazione in condizioni analoghe a quelle di attacco del pigmento, vengono completamente degradati ad altri prodotti, di cui taluni copulano con DZA.

Non ci è stato finora possibile stabilire con sicurezza se tali prodotti siano identificabili con qualcuna delle numerose sostanze che si ottengono per ossidazione del pigmento. Fra tali macchie è da rilevare che ve ne sono due azzurrognole **) aventi Rf molto vicini a quelli degli acidi (III) e (IV). Poichè tale colorazione è caratteristica dei β-metossiacidi, le macchie in esame potrebbero identificarsi con composti del tipo

HOOC—[pirrolo]—COOH, —OCH_3 (NH) (XIV)

[pirrolo]—COOH, —OCH_3 (NH) (XV)

HOOC—[pirrolo], —OCH_3 (NH) (XVI)

Ulteriori progressi nello studio di questo pigmento saranno possibili allorquando potremo disporre, accanto ad altri quantitativi di questo, anche di prodigiosina. Infatti uno studio comparato delle due sostanze potrà permettere di stabilire se tra di esse realmente esista l'accettata analogia di struttura, e di riesaminare la costituzione della prodigiosina stessa con il medesimo metodo di indagine da noi utilizzato per il prodigiosino-simile.

Napoli, Istituto di chimica Organica della Università, febbraio 1959.

**) Le due macchie in questione compaiono allorchè si esamina la frazione solubile in etere e quella solubile in acqua, quando venga esaminata in forte concentrazione.

Parte sperimentale

Preparazione del 2-metil-3-caprilil-5-carbetossipirrolo (VIII).

G. 0,5 di 2-metil-5-carbetossipirrolo sublimato e cristallizzato da ligroina 80-120° ***), sciolti in 5 cc di CS_2 anidro, vengono addizionati di g. 0,95 di cloruro di caprilile; a questa miscela si aggiungono g. 0,7 di $AlCl_3$ anidro a piccole porzioni. Cessato lo sviluppo di HCl si fa bollire a ricadere per 1 ora. Si lascia a temperatura ambiente per una notte, si allontana sotto vuoto il CS_2 e si versa l'olio rosso residuo in acqua fredda. Si estrae con etere; la soluzione eterea lavata con acqua e successivamente con Na_2CO_3 2N, viene seccata su $MgSO_4$. Per evaporazione del solvente resta un residuo solido (g. 0,8) bianco-giallognolo. Aghi incolori da ligroina 80-120°, Pf.114,5-115°C. Solubile in benzolo, CH_3COOH, alcool; insolubile in acqua.

All'analisi:

trovato:	C %	68,57	H %	9,09
per $C_{16}H_{25}O_3N$ calcolato:		68,78		9,02

2-4-dinitrofenilidrazone di (VIII).

A g. 0,05 (VIII), disciolti in alcool, vengono aggiunti g. 0,032 di 2-4-dinitrofenilidrazina in 0,5 cc di H_2SO_4 conc. Si riscalda all'ebollizione per qualche minuto; dopo raffreddamento si raccoglie il precipitato e lo si cristallizza da acido acetico. Aghi rossi a Pf. 220-222°C.

All'analisi:

trovato:	C %	57,33	H %	6,49
per $C_{22}H_{29}O_6N_5$ calcolato:		57,50		6,36

Riduzione del 2-metil-3-caprilil-5-carbetossipirrolo:
2-metil-3-ottil-5-carbetossipirrolo (XI).

G. 0,5 di 2-metil-3-caprilil-5-carbetossipirrolo (VIII), disciolti in 50 cc di alcool e addizionati di g. 0,10 di carbone palladiato, vengono idrogenati in autoclave a basculamento a circa 50 Atm. e 180-185°C per 1 ora. Si filtra, si allontana l'alcool sotto vuoto e si ottiene un residuo bianco. Si cristallizza

***) Ottenuto per formilazione del pirrolo [3], trasformazione della pirrolaldeide in metilpirrolo [4], e azione su quest'ultimo dello joduro di etile e dell'estere etilico dell'acido clorocarbonico [5].

da alcool acquoso: aghi incolori a Pf. 40-42°C. Resa quantitativa. Solubile in alcool, benzolo, ligroina, CH_3COOH; insolubile in H_2O.

All'analisi:

trovato:	C %	72,13	H %	10,16
per $C_{16}H_{27}O_2N$ calcolato:		72,41		10,26

Saponificazione del 2-metil-3-ottil-5-carbetossipirrolo:
Acido 2-metil-3-ottil-5-pirrolcarbonico (V).

G. 0,2 di (XI) vengono bolliti a ricadere per due ore con 10 cc di KOH alcoolica al 2%. Si evapora l'alcool nel vuoto, si diluisce con acqua, si acidifica al Congo con HCl conc. Si ottiene un precipitato microcristallino di colore bianco-rosa con rese quantitative. Da ligroina 80-120° aghi a Pf. 83-84°C. Solubile in NaOH 2N, CH_3COOH, benzolo, alcool; insolubile in H_2O.

All'analisi:

trovato:	C %	70,89	H %	9,88
per $C_{14}H_{23}O_2N$ calcolato:		70,85		9,77

Preparazione del 2-metil-3-pelargonil-5-carbetossipirrolo (IX).

Si prepara per azione del cloruro di pelargonile sul 2-metil-5-carbetossipirrolo in condizioni identiche a quelle della preparazione di (VIII). Da g. 0,5 di 2-metil-5-carbetossipirrolo si ottengono g. 0,75 di prodotto, che, cristallizzato da ligroina 80-120°, si presenta in aghi incolori a Pf. 112,5-113,5°C. Solubile in benzolo, CH_3COOH, alcool; insolubile in H_2O.

All'analisi:

trovato:	C %	69,31	H %	9,42
per $C_{17}H_{27}O_3N$ calcolato:		69,59		9,28

2-4-dinitrofenilidrazone di (IX).

Si prepara analogamente al 2-4-dinitrofenilidrazone di (VIII). Si cristallizza da acido acetico. Ciuffi di aghi di colore rosso-arancione a Pf. 231-232°C.

All'analisi:

trovato:	C %	58,63	H %	6,84
per $C_{23}H_{31}O_6N_5$ calcolato:		58,34		6,60

Riduzione del 2-metil-3-pelargonil-5-carbetossipirrolo:
2-metil-3-nonil-5-carbetossipirrolo (XII).

La riduzione viene effettuata in condizioni analoghe alla preparazione di (XI). Da g. 0,5 di (IX) si ottengono g. 0,40 di prodotto che cristallizza da

alcool acquoso in aghi incolori a Pf. 41-43°C. Solubile in benzolo, ligroina, CH_3COOH, alcool; insolubile in H_2O.

All'analisi:

	trovato:	C %	73,05	H %	10,55
per $C_{17}H_{29}O_2N$	calcolato:		73,07		10,46

Saponificazione del 2-metil-3-nonil-5-carbetossipirrolo:
Acido 2-metil-3-nonil-5-pirrolcarbonico (VI).

Si opera come per (V). Con rese quantitative si ottiene un prodotto rosa, cristallizzabile da ligroina 80-120°. Aghi incolori a Pf. 83-84°C. Solubile in NaOH 2N, CH_3COOH, benzolo, alcool; insolubile in H_2O.

All'analisi:

	trovato:	C %	71,86	H %	10,21
per $C_{15}H_{25}O_2N$	calcolato:		71,67		10,03

Preparazione del 2-metil-3-caprinil-5-carbetossipirrolo (X).

Si prepara per azione del cloruro di caprinile sul 2-metil-5-carbetossipirrolo in condizioni identiche a quelle della preparazione di (VIII). Da g. 0,5 di 2-metil-5-carbetossipirrolo si ottengono g. 0,80 di prodotto cristallizzabile da ligroina 80-120°. Aghi incolori a Pf. 112-113°C. Solubile in benzolo, CH_3COOH, alcool; insolubile in H_2O.

All'analisi:

	trovato:	C %	70,14	H %	9,44
per $C_{18}H_{29}O_3N$	calcolato:		70,32		9,51

2-4-dinitrofenilidrazone di (X).

Si prepara analogamente al 2-4-dinitrofenilidrazone di (VIII). Cristallizza da CH_3COOH in ciuffi di aghi rosso-arancione a Pf. 237-238°C.

All'analisi:

	trovato:	C %	58,96	H %	6,88
per $C_{24}H_{33}O_6N_5$	calcolato:		59,12		6,82

Riduzione del 2-metil-3-caprinil-5-carbetossipirrolo:
2-metil-3-decil-5-carbetossipirrolo (XIII).

La riduzione viene effettuata in condizioni analoghe a quelle della preparazione di (XI). Da g. 0,5 di (X) si ottengono g. 0,44 di prodotto che cristallizza da alcool acquoso in aghi bianchi a Pf. 52,5-54°C. Solubile in benzolo, ligroina, CH_3COOH, alcool; insolubile in H_2O.

All'analisi:

trovato:	C %	73,46	H %	10,74
per $C_{18}H_{31}O_2N$ calcolato:		73,67		10,65

Saponificazione del 2-metil-3-decil-5-carbetossipirrolo:
Acido 2-metil-3-decil-5-pirrolcarbonico (VII).

Si opera come per (V). Con rese quantitative si ottiene un prodotto cristallizzabile da ligroina 80-120° a Pf. 82-83°C. Solubile in NaOH 2N, CH_3COOH, benzolo, alcool; insolubile in H_2O.

All'analisi:

trovato:	C %	72,26	H %	10,74
per $C_{16}H_{27}O_2N$ calcolato:		72,41		10,26

Ossidazione degli acidi (V), (VI) e (VII).

In 10 cc di acetone si disciolgono mg. 100 di uno degli acidi di sintesi; si aggiunge 1 cc di soluzione satura di K_2CO_3 e, in piccole porzioni, mg. 210 di $KMnO_4$ finemente polverizzato. Al termine dell'ossidazione si allontana l'acetone in corrente d'aria, si riprende il residuo con 10 cc di acqua, si porta all'ebollizione e si filtra dal biossido di manganese che viene lavato due volte con 0,5 cc di acqua bollente. Per acidificazione a pH 4-4,5 si libera un olio (a) con odore di acido grasso che viene separato per centrifugazione dal liquido acquoso (b). L'olio (a) si discioglie in etere e si estrae con soluzione di K_2CO_3 2N. La fase acquosa viene acidificata ed estratta con etere: l'estratto etereo portato direttamente su carta in paragone con campioni di (V), (VI) e (VII) e con la soluzione acquosa di cui alla lettera (b). Il liquido acquoso (b) viene trattato con 0,5 cc di soluzione di $CaCl_2$ al 20% e filtrato dopo circa 1 ora. Si acidifica al Congo il filtrato e si estrae con etere; l'estratto etereo viene evaporato e il residuo ripreso con 0,30 cc di acqua distillata e, dopo filtrazione per ovatta, cromatografato su carta.

Si ottengono i seguenti risultati:

Acidi (V), (VI) e (VII)	macchie giallo-verdi (Gv)	a Rf = 0,76
Prod. ossid. (fase eterea)	macchie rosse (R)	a Rf = 0,56
	macchie gialle (G)	a Rf = 0,74
Prod. ossid. (fase acquosa)	macchie rosse appena rilevabili	a Rf = 0,04

Come si rileva dai risultati ottenuti gli acidi (V), (VI) e (VII) vengono ossidati completamente, dando almeno tre prodotti che copulano con DZA.

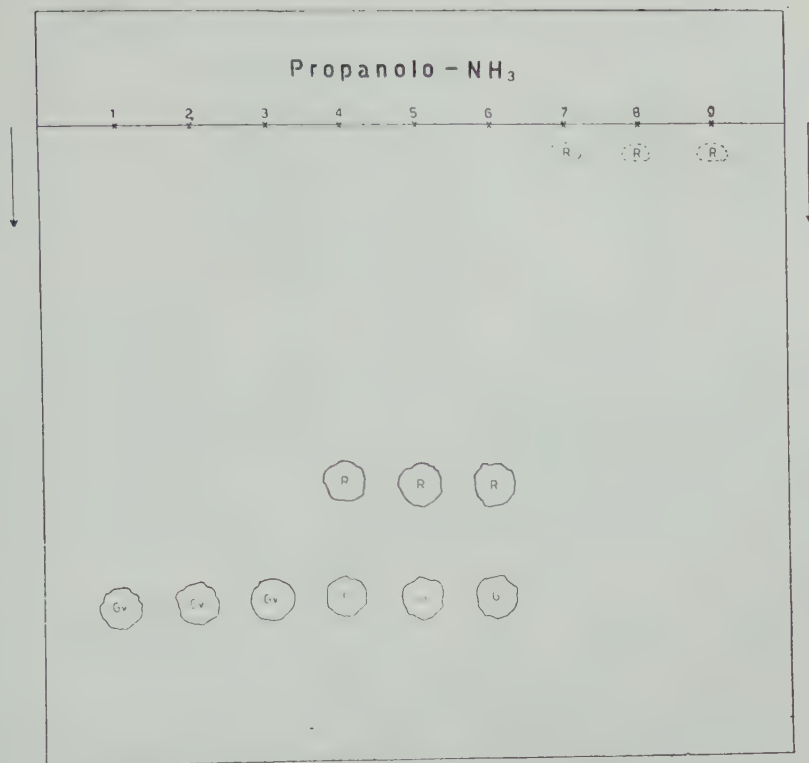



Fig. 1. — 1 = (V)
2 = (VI)
3 = (VII)
4 = prod. ossid. di (V) (fase eterea)
5 = prod. ossid. di (VI) (fase eterea)
6 = prod. ossid. di (VII) (fase eterea)
7 = prod. ossid. di (V) (fase acquosa)
8 = prod. ossid. di (VI) (fase acquosa)
9 = prod. ossid. di (VII) (fase acquosa).

Ossidazione del pigmento Prodigiosino-simile.

In 7 cc di acetone si disciolgono mg. 70 di pigmento Prodigiosino-simile; si aggiungono 0,7 cc di soluzione satura di K_2CO_3 e, in piccole porzioni, mg. 78 di $KMnO_4$ finemente polverizzato.

Si allontana l'acetone in corrente d'aria, si riprende il residuo con 10 cc di acqua, si porta all'ebollizione e si filtra; si lava il biossido di manganese due volte con 0,5 cc di acqua bollente. Il filtrato si acidifica a pH 4-4,5 con HCl, si aggiungono 6-7 goccie di soluzione di $CaCl_2$ al 20% e, dopo riposo di 1 ora, si filtra. Dopo acidificazione al Congo del filtrato si estrae con etere: si evapora l'etere e si riprende il residuo con 0,15 cc di acqua distillata. Si filtra per ovatta e si portano su carta quantità cromatografabili della soluzione. In un'altra ossidazione si è portato direttamente su carta la soluzione eterea.

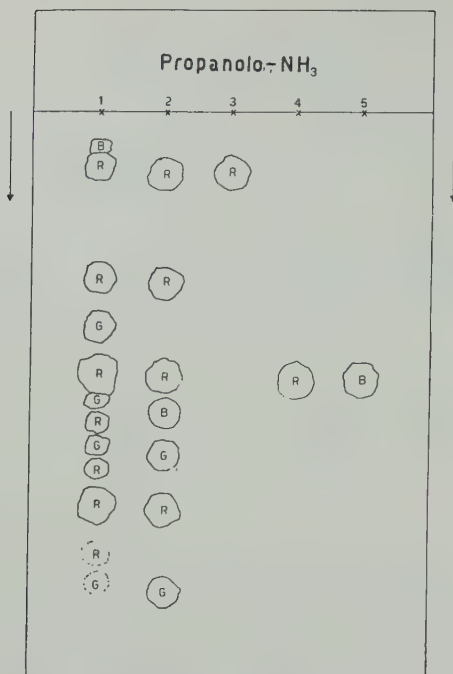



Fig. 2. — 1 = prod. ossid. prodigiosina (sol. acquosa)
2 = prod. ossid. prodigiosina (sol. eterea)
3 = acido (III)
4 = acido (IV)
5 = acido (XVI).

La soluzione acquosa e quella eterea sono state cromatografate in paragone con gli acidi (III), (IV) e (XVI).

Si ottengono i seguenti risultati:

Soluzione acquosa dei prodotti di ossidazione del pigmento:

macchia bleu (B)	a Rf = 0,06
macchia rossa (R)	a Rf = 0,09
macchia rossa (R)	a Rf = 0,30
macchia gialla (G)	a Rf = 0,39
macchia rossa (R)	a Rf = 0,47
macchia gialla (G)	a Rf = 0,52
macchia rossa (R)	a Rf = 0,57
macchia gialla (G)	a Rf = 0,61
macchia rossa (R)	a Rf = 0,64
macchia rossa (R)	a Rf = 0,72
macchia rossa (R)	a Rf = 0,76
macchia gialla (G)	a Rf = 0,85

Soluzione eterea dei prodotti di ossidazione del pigmento:

	macchia rossa (R)	a Rf = 0,10
	macchia rossa (R)	a Rf = 0,31
	macchia rossa (R)	a Rf = 0,48
	macchia bleu (B)	a Rf = 0,54
	macchia gialla (G)	a Rf = 0,62
	macchia rossa (R)	a Rf = 0,72
	macchia gialla (G)	a Rf = 0,87
Acido (III):	macchia rossa (R)	a Rf = 0,11
Acido IV)	macchia rossa (R)	a Rf = 0,49
Acido (XVI):	macchia bleu (B)	a Rf = 0,49

Per tutte le cromatografie si è usata la carta Whatman N° 1 e il metodo discendente. Il cammino percorso dalla fase mobile (Propanolo-NH_3 33 %-H_2O 80:4:16) è stato in media di 25 cm. Come rivelatore si è usato il DZA (diazo dell'acido solfanilico usato come più volte riferito). Gli Rf riportati hanno un valore puramente indicativo.

RIASSUNTO. — Proseguendo nell'indagine chimica su un pigmento prodigiosino-simile, isolato da un ceppo di Streptomyces, si sono sintetizzati, quali possibili prodotti della demolizione ossidativa del pigmento stesso, gli acidi 2-metil-3-ottil-5-pirrolcarbonico, 2-metil-3-nonil-5-pirrolcarbonico, 2-metil-3-decil-5-pirrolcarbonico. Questi acidi non si ritrovano come tali nella miscela proveniente dalla ossidazione con $KMnO_4$ della sostanza prodigiosino-simile: essi nelle stesse condizioni di attacco vengono degradati ad altre sostanze che finora non ci è stato possibile identificare tra i prodotti di demolizione del pigmento in esame.

SUMMARY. — Following chemical researches on a Prodigiosin-like pigment, isolated from a strain of Streptomyces, 2-methyl-3-octyl-5-pyrrolecarboxilic, 2-methyl-3-nonyl-5-pirrolecarboxilic, 2-methyl-3-decyl-5-pyrrolecarboxilic acids have been synthetized as possible degradative products of the pigment itself.

These acids have not been found as such in the mixture obtained from the oxidation by $KMnO_4$ of the Prodigiosin-like substance, but they break down, in the same condition of reaction, into other substances, which could not be identified so far among the products originated from the demolition.

BIBLIOGRAFIA

[1] R. A. NICOLAUS, R. NICOLETTI, F. ARCAMONE. — *Sulla struttura di un pigmento Prodigiosino-simile.* « Ricerca Sc. », **28**, 2314, (1958).

[2] E. N. MORGAN, E. M. TANNER. — *Prodigiosin.* « J. Chem. Soc. », 3305, (1955).

[3] *Organic Syntheses,* Vol. 36, pag. 74, Wiley (London) (1956).

[4] J. W. CORNFORTH, M. E. FIRTH. — *Identification of Two Chromogens in the Elson-Morgan Determination of Hexosamines. A New Synthesis of 3-Methylpyrrole. Structure of the Pyrrolene-phthalides.* « J. Chem. Soc. », 1091, (1958).

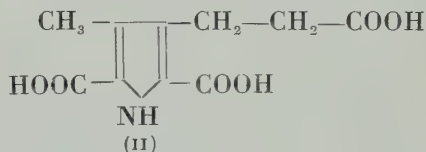
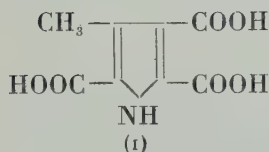
[5] H. FISCHER, H. BELLER, A. STERN. — *Ueber einige Umsetzungen des 2-Methyl-3--carbäthoxy-pyrrols, des 2-Methyl-pyrrols, und des 2,3-Dimethyl-pyrrols.* « Chem. Ber. », **61**, 1074, (1928).

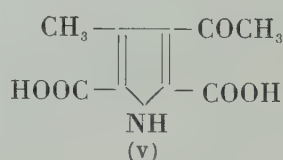
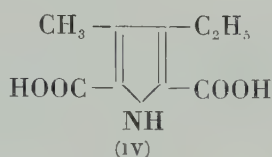
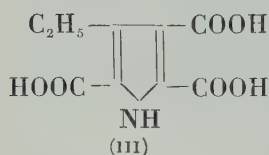
Sulla struttura della porfirina *a*. Nota II [*]

Nota del dott. **Mario Piattelli**
e del socio corrispondente **Rodolfo Alessandro Nicolaus**

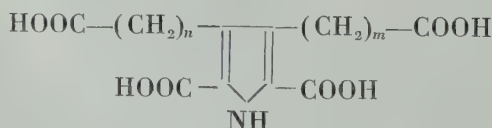
(Adunanza del dì 7 marzo 1959)

Come è stato descritto in un precedente lavoro [1]), l'ossidazione permanganica in ambiente alcalino della porfirina *a* dà luogo alla formazione di tre composti pirrolici, due dei quali vennero riconosciuti come gli acidi 3-metil-2,4,5-pirroltricarbonico (I) e 3-metil-4-propionico-2,5-pirroldicarbonico (II).

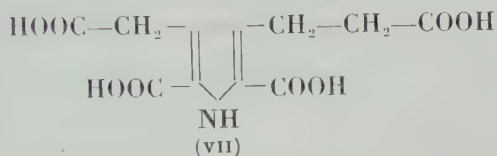
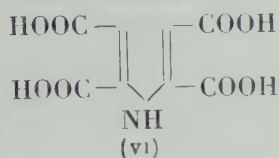
```
CH3 —┬────┬— COOH            CH3 —┬────┬— CH2—CH2—COOH
     ‖    ‖                       ‖    ‖
HOOC —\  /— COOH             HOOC —\  /— COOH
       NH                            NH
      (I)                           (II)
```

La terza sostanza di natura pirrolica, sulla cui identificazione si riferisce nella presente nota, non corrisponde cromatograficamente ad alcuno degli acidi pirrolici già ottenuti dalle porfirine naturali, quali il 3-etil-2,4,5-pirroltricarbonico (III), 3-metil-4-etil-2,5-pirroldicarbonico (IV), 3-metil-4-acetil-2,5-pirroldicarbonico (V):

```
C2H5 —┬────┬— COOH      CH3 —┬────┬— C2H5      CH3 —┬────┬— COCH3
      ‖    ‖                 ‖    ‖                 ‖    ‖
HOOC —\  /— COOH       HOOC —\  /— COOH      HOOC —\  /— COOH
        NH                     NH                    NH
      (III)                   (IV)                  (V)
```

la sua velocità di migrazione su carta, relativamente bassa in tutti i solventi impiegati, induceva ad ammettere doversi trattare di un acido tetracarbossilico del tipo seguente

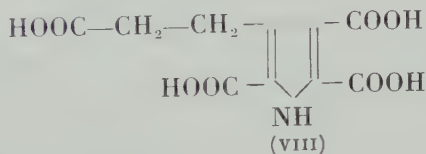
```
HOOC—(CH2)n —┬────┬— (CH2)m—COOH
             ‖    ‖
       HOOC —\  /— COOH
               NH
```

---

*) Lavoro eseguito col contributo del C.N.R.

con *n* ed *m* compresi tra 0 e 2. Cromatografie in parallelo e in miscela con i due unici composti di tale struttura generale finora descritti in letteratura, gli acidi 2,3,4,5,-pirroltetracarbonico (VI) e 3-acetico-4-proprionico-2,5-pirroldicarbonico (VII)

```
HOOC —      — COOH            HOOC—CH₂—      —CH₂—CH₂—COOH
      ||   ||                            ||   ||
HOOC — \ / — COOH                 HOOC — \ / — COOH
        NH                                NH
       (VI)                             (VII)
```

permisero di escluderli del novero di quelli ritenuti possibili; abbiamo pertanto intrapreso la preparazione di tutti gli altri onde poter procedere a un confronto cromatografico, ed eventualmente spettrofotometrico, con la terza sostanza pirrolica proveniente dalla demolizione ossidativa della porfirina *a*. A tale sostanza abbiamo dato il nome di « acido citopirrolico ».

Un attento esame delle sue proprietà cromatografiche in paragone ad altri acidi pirrolici faceva ritenere che, tra tutti i composti ipotizzati, esso potesse più probabilmente identificarsi con l'acido 3-propionico-2,4,5-pirroltricarbonico (VIII)

```
HOOC—CH₂—CH₂—      — COOH
              ||   ||
       HOOC — \ / — COOH
               NH
             (VIII)
```

la cui sintesi, sulla quale uno di noi riferirà prossimamente, è stata pertanto la prima intrapresa.

In effetti l'acido ottenuto, che cristallizza da acqua in aghi incolori (triidrato), possiede, come può rilevarsi dalla Fig. 1, R_f identici a quelli dell'acido citopirrolico in tutti i solventi impiegati, in nessuno dei quali si ha un sia pur minimo smistamento.

Si può perciò ritenere che la porfirina *a* dia luogo per ossidazione, accanto agli acidi (I) e (II), anche all'acido (VIII), il cui ritrovamento dimostra l'esistenza di un anello pirrolico i cui sostituenti siano un $—CH_2—CH_2—COOH$ e un aggruppamento ossidabile a carbossile, ove questo non preesista nella porfirina stessa, quale tra i più probabili il —CHO o —CH=CH—R (R uguale o diverso da H).

Nell'un caso come nell'altro, si tratta indubbiamente di un nucleo pirrolico di tipo nuovo nella chimica delle porfirine naturali.

Se qualche riserva può farsi alla identificazione dell'acido citopirrolico con il 3-propionico-2,4,5-pirroltricarbonico, dato che assai verosimilmente tutti gli acidi pirrolici del tipo considerato non differiranno molto tra di loro

per quanto riguarda la velocità di migrazione su carta, essa sarà rimossa non appena potremo disporre di campioni di questi composti, già in corso di preparazione nel nostro laboratorio.

Tutte le cromatografie riportate in Fig. 1 sono state eseguite su carta Whatman N. 1 col metodo discendente; percorso medio della fase mobile

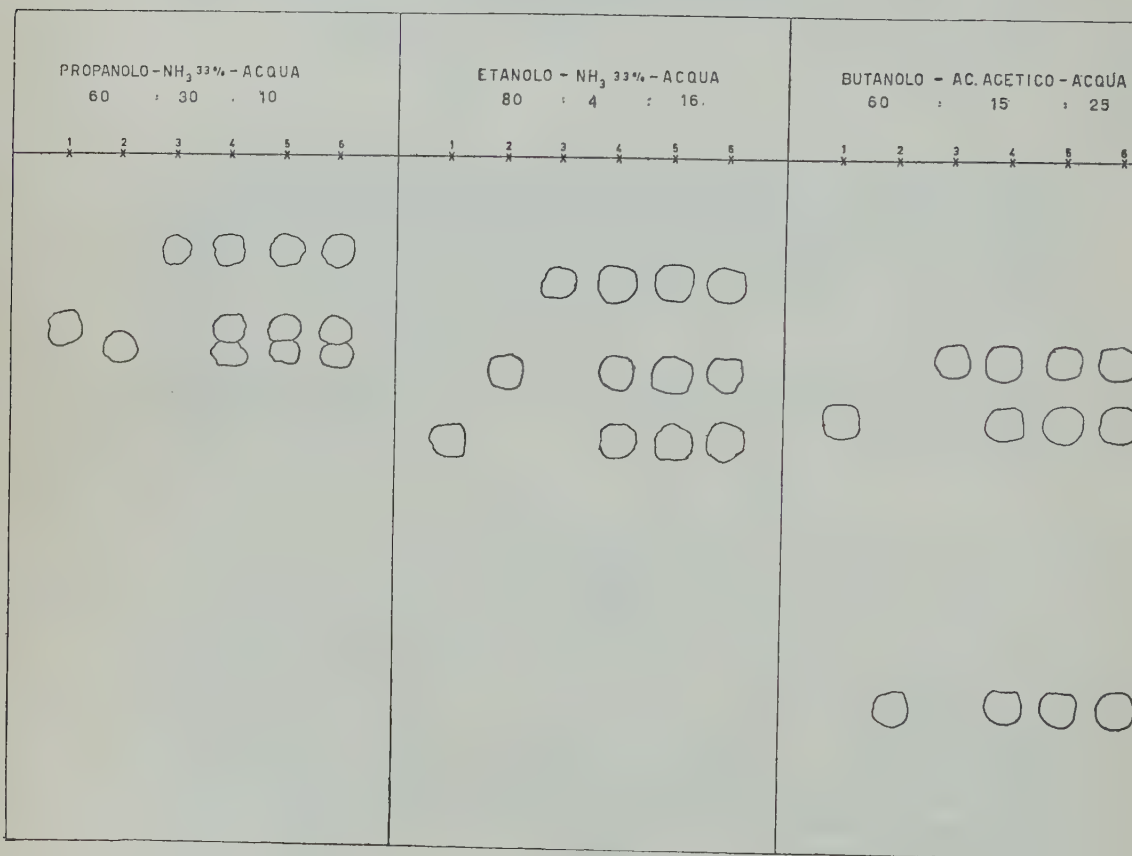



Fig. 1.

1 = Acido 3-metil-2,4,5-pirroltricarbonico.
2 = Acido 3-metil-4-propionico-2,5-pirroldicarbonico.
3 = Acido 3-propionico-2,4,5-pirroltricarbonico.
4 = Miscela di 1, 2 e 3.
5 = Prodotti di ossidazione della porfirina *a*.
6 = Miscela di 4 e di 5.

25 cm. Le macchie sono state rivelate spruzzando con soluzione diluita di sale di diazonio dell'acido solfanilico e successivamente con NaOH N.

Si fa qui osservare che allorquando si impiegano fasi mobili contenenti ammoniaca, variazioni non grandi della concentrazione di questa possono

causare variazioni notevoli dei valori assoluti degli R_f delle sostanze in esame nonchè dei loro rapporti relativi.

Napoli, Istituto di Chimica organica dell'Università, marzo 1959.

BIBLIOGRAFIA

M. Piattelli e R. A. Nicolaus. *Sulla struttura della porfirina a. Nota I.* Rend. Acc. Sc. fis. e matem., s. 4ª, vol. XXVI, Napoli, 1959.

Riassunto. — Proseguendo nelle ricerche sulla struttura della porfirina *a*, si identifica nella miscela dei prodotti di degradazione ossidativa di questa sostanza naturale un terzo composto pirrolico (acido citopirrolico) come l'acido 3-propionico-2,4,5-pirroltricarbonico.

Summary. — Further investigations on structure of porphyrin *a* resulted in identification of a third pyrrolecarboxylic acid formed by oxydation of the natural substance with $KMnO_4$, and which we named « cytopyrrolic acid ». Cytopyrrolic acid is 3-propionic-2,4,5-pyrroletricarboxylic acid.

Una nuova sintesi della metossimaleinimmide. (*)

Nota del socio corrispondente **Rodolfo Alessandro Nicolaus**
e del dott. **Rosario Nicoletti**

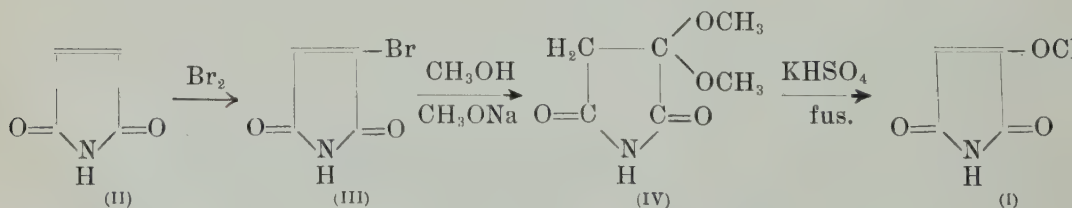
(Adunanza del dì 7 marzo 1959)

Nel corso di recenti ricerche [1] da noi compiute, volte a chiarire la struttura di un pigmento batterico [2], simile per l'assorbimento nel visibile e nell'ultravioletto, alla prodigiosina [3] è stata tra l'altro identificata, tra i prodotti di demolizione ossidativa del pigmento stesso, la metossimaleinimmide (I).

Tale immide, nota in letteratura [4], può essere preparata piuttosto faticosamente, a partire dall'anidride ossimaleica; si è ideata allora una nuova assai semplice sintesi che qui descriviamo.

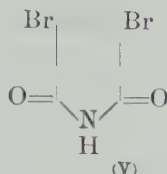
Sottoponendo all'azione del bromo in acido acetico la maleinimmide, si è ottenuta con discreta resa la bromomaleinimmide (III), nota in letteratura [5] ma difficilmente ottenibile in quantità preparative, poichè la si può avere solo in piccole quantità per azione del bromo sulla succinimmide.

L'immide (III), per azione del metilato sodico in soluzione metanolica, fornisce con buone rese il chetale (IV); quest'ultimo sottoposto all'azione del calore in presenza di bisolfato potassico, perde una molecola di alcool metilico trasformandosi in (I).

$$\text{(II)} \xrightarrow{Br_2} \text{(III)}\ (-Br) \xrightarrow[CH_3ONa]{CH_3OH} \text{(IV)}\ (H_2C{-}C(OCH_3)_2) \xrightarrow[\text{fus.}]{KHSO_4} \text{(I)}\ (-OCH_3)$$

La maleinimmide (III) è un solido bianco cristallino che fonde, dopo numerose ricristallizzazioni dall'acqua a 152-153°; il punto di fusione in miscela con un campione preparato come descritto in letteratura non mostra depressione. Nella reazione di bromurazione si ottiene sempre in miscela con piccole quantità del prodotto di partenza da cui però è facilmente purifi-

*) Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.

cabile per cristallizzazione da acqua. Condizioni più drastiche di reazione portano ad una miscela contenente il prodotto più bromurato (V).

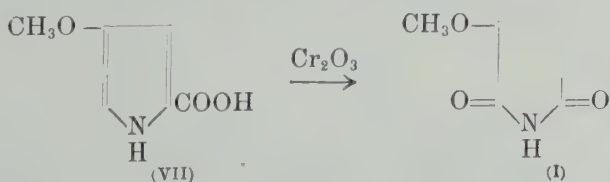
Br Br
O= N =O
H
(V)

L'immide (IV), anch'essa solida, mostra una spiccata solubilità nei solventi organici: ricristallizzata da etere di petrolio e poco acetato di etile, si presenta in lunghe lamine sottili, che fondono a 83-85°. In accordo con la sua natura di chetale, (IV) fornisce, per azione della 2,4-dinitrofenilidrazina cloridrica, un derivato idrazonico giallo a p.f. 230° dec.

Assai interessante è osservare inoltre come la reazione di formazione decorre assai velocemente, contrariamente a quanto avviene per altre reazioni di addizione di alcool al doppio legame in presenza di catalizzatori alcalini [6]. È infatti necessario aggiungere poco a poco (III) al metilato in soluzione alcoolica raffreddando con ghiaccio; inoltre la reazione può considerarsi completa anche dopo sei ore.

La metossimaleinimmide (I) si ottiene facilmente per breve riscaldamento di (IV) in presenza di $KHSO_4$ e successiva sublimazione; risulta impura di (IV), da cui è facilmente purificabile per cristallizzazione da benzolo. Cristallizzata da questo solvente si presenta in piccoli aghi incolori che fondono nettamente a 168°, senza decomposizione.

L'immide (I) può essere agevolmente riconosciuta, anche se in miscela con altre immidi per mezzo della cromatografia su carta impiegando come fasi mobili: propanolo-ligroina-acido acetico-acqua (5 : 10 : 1 : 1), propanolo-ligroina-acido acetico-acqua (5 : 5 : 1 : 1).

Inoltre, poichè nel corso di una ricerca che si svolgeva contemporaneamente, avevamo preparato l'acido non noto in letteratura (VII) secondo un metodo recentemente proposto da Kuhn [7], abbiamo allora sottoposto (VII) ad ossidazione cromica per vedere se era possibile ottenere anche in questo caso la metossi-maleinimmide (I).

CH_3O— COOH N H (VII) $\xrightarrow{Cr_2O_3}$ CH_3O— O= N =O H (I)

In realtà si è ottenuta una miscela di immidi, una delle quali identica, cromatograficamente, all'immide (I); a causa però delle scarse rese e del difficile smistamento della miscela il metodo non è risultato preparativo.

PARTE SPERIMENTALE

Preparazione della bromomaleinimmide (III). — Ad una soluzione di 4,5 g di maleinimmide in 10 cc di acido acetico glaciale, scaldata a circa 90°, costantemente sotto agitazione, vengono aggiunti gocca a goccia 3,3 cc di Br_2 in 9 cc di acido acetico. L'operazione dura circa due ore: si attende ad ogni aggiunta la scomparsa del colore del bromo. Si allontana l'acido acetico sotto vuoto: il residuo cristallizza. Si riprende la massa con 20 cc di acqua, e si bolle fino a quando tutto passa in soluzione. Per raffreddamento precipita un solido bianchissimo. Peso del prodotto grezzo 7,25 g.

Si ricristallizza da acqua filtrando a caldo. P.f. 143-148°. Resa g 3,9 (il prodotto così ottenuto è già abbastanza puro per la successiva reazione). Dopo numerose ricristallizzazioni da acqua si ottiene un p.f. 152-153°.

Preparazione dell'α dimetossi-succinimmide (IV). — 2,15 g di bromomaleinimmide (III), sciolti in 2 cc di alcool metilico assoluto, si aggiungono a porzioni ad una soluzione di 540 mg di sodio in 32 cc di alcool metilico. L'aggiunta dura 30′ agitando e raffreddando con ghiaccio. Si lascia poi a temperatura ambiente per 8 ore; si aggiungono pochi cc di acqua e si allontana l'alcool sotto vuoto. Il residuo si porta a circa 40 cc con acqua e raffreddando con ghiaccio si acidifica con H_2SO_4 2N. Si estrae cinque volte con acetato di etile. Si secca su solfato sodico e si allontana il solvente. Il residuo viene ricristallizzato da una miscela di etere di petrolio e poco acetato di etile. Resa in prodotto cristallizzato g. 0,75 (dalle acque madri si recuperano 0,35 g). P.f. 83-85°.

All'analisi:

	trov.%	:	OCH_3	38,48;	N	8,90
per $C_4H_3O_2N(OCH_3)_2$	calc.	:		39,01		8,80

2,4-dinitrofenilidrazone. — Si sciolgono 50 mg di (IV) nella minima quantità di acqua e si aggiungono ad una soluzione di 95 mg di 2,4-dinitrofenilidrazina in 31 cc di HCl 2N. Si riscalda all'ebollizione. Per raffreddamento precipitata il fenilidrazone che si raccoglie alla pompa lavando con acqua. Si ricristallizza da molto alcool etilico; p.f. 230° dec.

All'analisi:

	trov.%	:	N	23,34
per $C_{10}H_7O_6N_5$	calc.	:		23,89

Preparazione della maleinimmide (I). — 100 mg di α-dimetossisuccinimmide sono mescolati con 200 mg di bisolfato potassico fuso di fresco, finemente polverizzato. La miscela viene scaldata in un piccolo sublimatore per 4′ tra 168 e 175°C. Si ottiene una massa fusa che si sottopone a sublimazione

a 0,4 mm Hg e ad una temperatura di 155-160°. Peso del prodotto grezzo 40 mg. Si ricristallizza da molto benzolo decolorando. Piccoli aghi bianchi che fondono a 168°. Resa 20 mg.
All'analisi:

	trov.% :	OCH_3	24,50;	N	11,42
per $C_4H_2O_2$ $NOCH_3$	calc. :		24,41		11,02

Preparazione dell'acido 4-metossi-2-pirrolcarbonico (VII) *e sua ossidazione a metossi-maleinimmide.* — 15,7 g di 1,2-dicarbetossi-pirrolidone-4, (preparato secondo KUHN Chem. Ber. 89, 1423, 1956) 7,3 g di solfito dimetilico, 12,5 cc di alcool metilico assoluto, 0,57 cc di alcool metilico contenente il 15% di HCl vengono mescolati in un pallone: si bolle a ricadere fino a cessazione di sviluppo di SO_2. Si distillano l'alcool e il solfito in eccesso, riscaldando la miscela fino a 200°C. Si riprende il residuo con etere, si lava con NaOH, poi H_2O. Si decolora e si secca su solfato sodico anidro. Si allontana il solvente e si distilla il prodotto (1,2-dicarbetossi-4-metossi-$\Delta_{(4-5)}$-pirrolina) in alto vuoto. Olio incolore. P.eb. 132-135° a 0,6 mm Hg. Resa g 12,9.

Tutto il prodotto così ottenuto viene disciolto in 80 cc di CCl_4 ed addizionato a 9,5 g di N-bromosuccinimmide. Si innesca, scaldando dolcemente, la reazione che procede poi spontaneamente. Quando la reazione è ultimata si lascia riposare un'ora, si aggiungono quindi g 6 di trietilammina disciolta in 50 cc di CCl_4 e si bolle per due ore. Si filtra dalle sostanze solide che si sono separate, si lava con H_2SO_4 N, poi $NaHCO_3$ sol., infine con acqua. Si decolora, si secca e si allontana il solvente prima del pieno, poi nel vuoto ed infine si distilla il prodotto (1,2-dicarbetossi-4-metossi-pirrolo). P.eb. 139-144° a ,06 mm Hg. Olio giallo viscoso: resa g 7,1.

Grammi 1 di prodotto così ottenuto vengono saponificati in 20 cc di una miscela acqua-alcool metilico (1 : 1) contenente g 1 di NaOH. Si bolle a ricadere per due ore. Si allontana il grosso dei solventi sotto vuoto, si aggiunge acqua fino a 10 cc e si bolle ancora per un'ora; si raffredda, si acidifica e si estrae con etere 4-5 volte. L'estratto etereo viene seccato su solfato sodico anidro e decolorato; per evaporazione sotto vuoto si ottiene come residuo solido l'acido 4-metossi-2-pirrolcarbonico. Si ricristallizza più volte da xilolo decolorando. Aghi incolori riuniti a ciuffo che fondono a 157-158 con decomposizione. All'analisi:

	trovato % :	OCH_3	21,63
per $C_5H_4O_2N$ (OCH_3)	calcolato % :		21,69

Ossidazione. — Grammi 0,1 dell'acido vengono disciolti in 2 cc di acido acetico glaciale; si aggiunge quindi goccia a goccia una soluzione di 300 mg di Cr_2O_3 in 0,8 cc di H_2O, raffreddando con ghiaccio. L'aggiunta dura circa

20′; si diluisce quindi con 20 cc di H_2O e si estrae otto volte con etere. Gli estratti eterei vengono dibattuti con qualche cc di acqua aggiungendo bicarbonato solido fino a completa neutralizzazione. Si allontana il solvente: residuo cristallino quasi bianco che pesa 23 mg.

L'analisi cromatografica rivela la presenza di più sostanze di natura immidica, una delle quali identificabile con la metossimaleinimmide.

Napoli - Roma. Istituti di Chimica Organica dell'Università.

RIASSUNTO. — Si descrive una nuova sintesi della metossi-maleinimmide, recentemente ritrovata tra i prodotti di demolizione di un pigmento prodigiosino-simile. Si descrive altresì la sintesi dell'acido 4-metossi-2-pirrolcarbonico, che per ossidazione cromica fornisce, tra l'altro, la metossi-maleinimmide.

SUMMARY. — A new useful synthesis of the methoxymaleinimid, a product found in the degradative mixture of a prodigiosin-like pigment, is described. The same maleinimid is also obtained in cromic oxidation of 4-methoxy-2-pyrrolecarboxilic acid.

BIBLIOGRAFIA

[1] NICOLAUS R. A., NICOLETTI R. e ARCAMONE F. *Sulla struttura di un pigmento prodigiosino-simile.* « Ricerca Scientifica », anno 28° n. 11, novembre 1958.

[2] DIETZEL E. *Über prodigiosinähnliche Farbstoffe bei Actinomyceten.* « Zeitschrift für physiol. Chemie », **284**, 262 (1949).

[3] WREDE F. e ROTHHAAS A. *Über das Prodigiosin, den roten Farbstoffe des Bacillus prodigiosus.* VI. « Zeitschrift für physiol. Chemie », **226**, 95, (1934).

[4] ROTHHAAS A. *Über die Umsetzung des Oxy-maleinsäure-anhydrids mit Ammoniak und aliphatischen Aminen.* « Annalen der Chemie », **501**, 295, (1932).

[5] CIAMICIAN G. L. e SILBER P. *Sopra alcuni derivati dell'imide succinica.* « Gazz. Chim. Ital. », **14**, 31, (1884).

[6] PURDIE T. e MARSHALL W. *The addition of the elements of alcohol to the ethereal salts of unsaturated acids.* « Journ. Chem. Soc. », **59**, 468, (1891).

[7] KUHN R. e OSTWALD G. *Neue Synthese von Pyrrolidonen; Darstellung DL-γ-Oxo-prolin, DL-allo-hydroxy-prolin e 4-Aethoxy-pyrrol-carbonsäure* (2). « Chem. Berichte », **89**, 1423, (1956).

Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.

Nota II. - Zeolitizzazione di ossidiane leucotefritiche artificiali.

Nota del prof. **Riccardo Sersale**, *presentata dal socio* **G. Malquori**

(Adunanza del dì 7 marzo 1959)

In una nota precedente [1]) è stato mostrato come sia possibile — a mezzo del trattamento idrotermale a pressioni e temperature moderate e in presenza di soluzioni debolmente alcaline per potassa — di zeolitizzare a herschelite il vetro ricavato per fusione, e successiva tempra, di una roccia eminentemente sanidinica.

Nel proseguimento di queste indagini, desiderando di esaminare il comportamento di vetri vulcanici di composizione diversa da quella del materiale alcalitrachitico studiato in precedenza (pozzolane, pomici ecc. [2])), abbiamo fissato la nostra attenzione su delle rocce più basiche delle alcalitrachitiche finora saggiate.

È stato pertanto preso in esame il vetro ottenuto per fusione e successiva tempra di due tipi di rocce leucotefritiche: un campione della lava del Vesuvio (vesuvite) che invase la Funicolare, a S. Vito, nell'eruzione dello anno 1944, ed una leucotefrite tipica, leggermente più acida della prima, costituita dalla ganga (sterile) che accompagna la leucite della formazione di Civita Castellana.

La composizione mineralogica e chimica delle due rocce in questione è stata compiutamente descritta in recenti pubblicazioni dai proff. Antonio Scherillo [3]) e Vittorio Cirilli [4]), alle quali rimandiamo per maggiori dettagli, limitandoci in questa nota a riportare nella tav. I la riproduzione fotografica della sezione sottile della vesuvite in istudio osservata al microscopio.

---

1) Sersale R. *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* Nota I. *Herschelite da vetro ricavato attraverso la fusione di roccia eminentemente sanidinica. Rend. Acc. Sc. fis. e mat.*, [4], XXVI, pp. 15-21. Napoli, 1959.

2) Sersale R. *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXV, pp. 181-207. Napoli, 1958.

3) Scherillo A. *Le ricerche petrografiche sui prodotti attuali del Vesuvio compiute nell'Ist. di Mineralogia dell'Università di Napoli.* Bull. Volcanologique [2], X, pp. 117-124, 1950.

4) Cirilli V. *Reagibilità allo stato solido fra silico-alluminati alcalini e ossidi alcalino-terrosi.* Nota IV. *Reazione fra lo sterile della roccia leucitica e la calce ad alta temperatura.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat. [4], XV, pp. 223-225. Napoli, 1947.

Sono chiaramente individuabili: la leucite ed il plagioclasio.

La tecnica seguita per l'ottenimento del vetro è esattamente quella riportata nella nota su citata [5]).

L'analisi di detti vetri ha fornito i risultati indicati in tab. 1.

TABELLA 1.

(percentuale sul secco a 105°C).

	Ossidiana ottenuta per fusione e tempra della lava del Vesuvio	Ossidiana ottenuta per fusione e tempra della ganga della leucite
SiO_2	49,70	50,65
Al_2O_3 $(+TiO_2+P_2O_5)$	20,21	21,18
Fe_2O_3	0,81	1,43
FeO	6,15	5,77
MgO	1,97	2,02
CaO	9,47	8,65
Na_2O	3,99	3,56
K_2O	7,35	6,83
H_2O+	assente	assente
	99,65	100,09

La loro composizione differisce di poco da quella delle rocce da cui provengono le quali sono, conforme al loro tipo, più basiche delle alcalitrachitiche. Detta differenza nella composizione concerne soprattutto il titolo di magnesio e di calcio.

Le ossidiane artificiali da noi ottenute con la rapida tempra in acqua fredda del magma fuso, sono state sottoposte al trattamento idrotermale a pressioni e temperature crescenti, lavorando dapprima in presenza di soluzione di KOH all'1%.

I prodotti risultanti dai detti trattamenti idrotermali sono stati analizzati e di poi esaminati per saggiarne la capacità di scambio basico, nonchè per rilevarne la curva termo-ponderale e lo spettro di raggi X.

Le variazioni delle caratteristiche di composizione rilevate a seguito dei

---

[5]) SERSALE R. *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici*, ecc. L. c.

su detti trattamenti eseguiti sull'ossidiana dalla vesuvite, sono riportate nella tab. 2.

TABELLA 2.

Ossidiana ottenuta per fusione e tempra della lava del Vesuvio, sottoposta a trattamento idrotermale della durata di 30 ore in presenza di soluzione di KOH all'1%, alle pressioni e temperature indicate.

(percentuale sul secco a 105°C).

	p =∽ 30 kg/cm²; t =∽ 235° C.	p =∽ 60 kg/cm²; t =∽ 280° C.	p =∽ 120 kg/cm²; t =∽ 330° C.	p =∽ 200 kg/cm²; t =∽ 375° C.
SiO_2	46,89	46,20	46,26	46,80
Al_2O_3 $(+TiO_2+P_2O_5)$	19,99	20,02	20,38	20,74
Fe_2O_3	3,41	4,25	3,81	3,30
FeO	4,52	2,86	2,95	3,00
MgO	1,50	1,35	1,55	1,50
CaO	9,65	7,98	7,64	7,71
Na_2O	2,94	2,46	3,62	4,06
K_2O	6,78	7,41	8,63	7,69
H_2O+	4,48	7,09	5,00	5,05
	100,16	99,62	99,84	99,85
*) $(R_1^{\cdot\cdot}, R_2^{\cdot})O/Al_2O_3 =$	1,40	1,29	1,35	1,40

Come si vede, il materiale a maggior contenuto di acqua combinata è quello ricavato lavorando alla pressione di ∽ 60 kg/cm² e alla temperatura di ∽ 280°C. Esso fornisce lo spettro di raggi X indicato con la lettera (*a*) nella tav. II, A.

Come risulta dal raffronto con altri materiali herschelitici e dai dati

*) Il rapporto fra le basi mono- e bivalenti e l'allumina è stato calcolato come descritto in una precedente nota **). Quì, però, il suddetto rapporto ha puramente valore comparativo fra le diverse analisi riportate in tabella, in quanto la presenza — sia pure in non grande quantità — di olivina e di biotite, causa un errore nel computo del calcio legato al pirosseno e falsa il dato: di magnesio ed alluminio che entra in conto.

**) SERSALE R. *Sulla natura zeolitica del tufo cosidetto « lionato » della regione vulcanica dei Colli Albani.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat. [4], XXVI, pp 110-116. Napoli, 1959.

della tabella 3, il costituente zeolitico originatosi a seguito del processo idrotermale su descritto, è l'herschelite.

TABELLA 3.

Ossidiana dalla vesuvite dopo zeolitizzazione a p = ∽ 60 kg/cm², t = ∽ 280 °C ed in presenza di sol KOH 1%		Herschelite di Aci Castello (Catania)	
Intensità	d in Å	Intensità	d in Å
d	9.45	mf	9.42
md	7.19	mf	7.15
dl	5.52	ml	5.45
m	5.05	f	5.02
md	4.34	f	4.37
—	—	mf	4.16
d	3.59	ml	3.52
md	3.42	—	—
f	3.20	ff	3.18
f	2.95	ff	2.94

f = forte; ff = fortissima; mf = media forte; m = media; md = media debole; ml = media larga; d = debole; dl = debole larga.

La curva perdita di peso/temperatura del medesimo materiale, è indicata nella fig. 1 e mostra che la dipartita dell'acqua per effetto del trattamento termico avviene con andamento uniforme fino alla disidratazione totale, in accordo col carattere zeolitico del prodotto di reazione.

Detto carattere zeolitico è confermato altresì dall'esame della capacità di scambio basico, di cui i rilievi sperimentali sono riportati nella tab. 4 e rappresentati nella fig. 2.

Aumentando la temperatura e la pressione del trattamento idrotermale, e lavorando sempre in presenza di soluzione di KOH all'1% per uguali periodi di tempo, si osserva (tab. 2) una diminuzione del contenuto di acqua legata, ed in corrispondenza, un decremento nella capacità di scambio basico, con la comparsa di uno spettro di raggi X sostanzialmente diverso da quello riportato nella tav. II A, alla lettera (*a*).

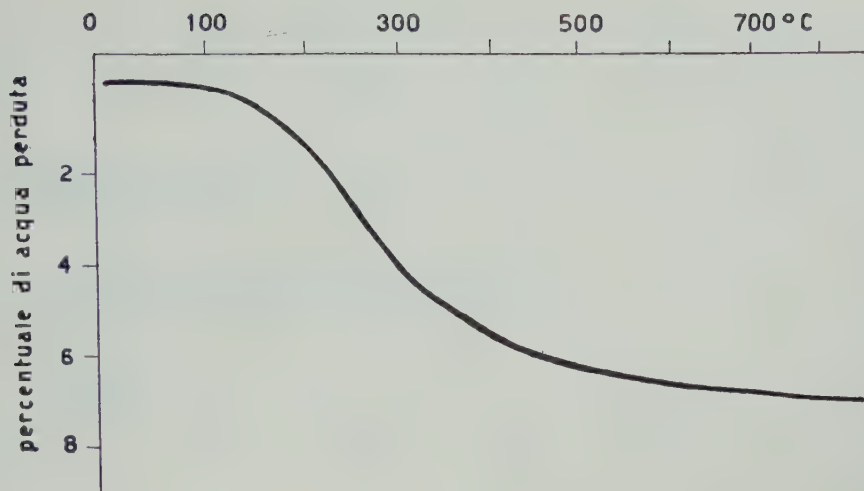
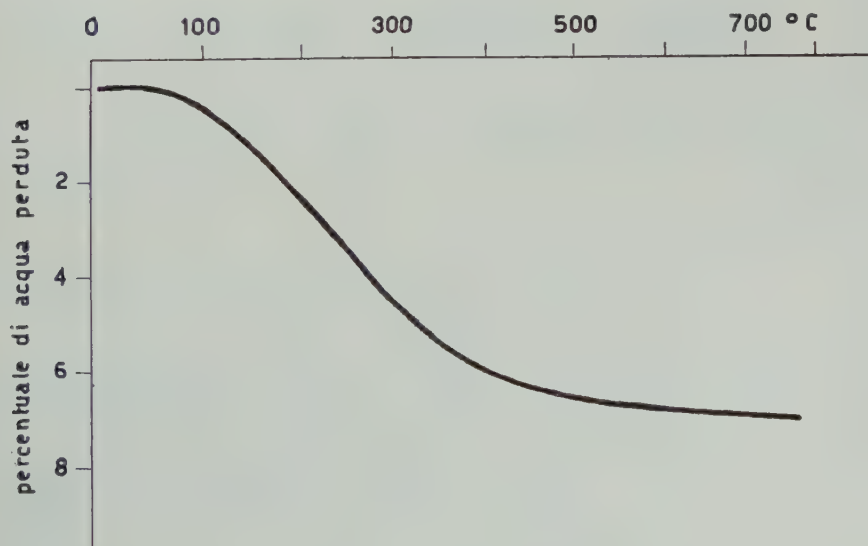
Il nuovo röntgenogramma denota la presenza delle righe fondamentali dello spettro dell'analcime, come appare evidente dai fotogrammi riprodotti

Ossidiana dalla vesuvite, sottoposta a trattamento idrotermale per la durata di 30 ore a p = ∽ 60 kg/cm²; t = ∽ 280°C, in presenza di soluz. KOH 1%.

Ossidiana dalla ganga della leucite, sottoposta al medesimo trattamento idrotermale di cui sopra.

Fig. 1. — Diagrammi perdita di peso/temperatura.

TABELLA 4.

Capacità di scambio basico con soluzione di cloruro ammonico (N/10 circa)

	Materiali di partenza	Milliequivalenti di NH_4 rimossi dalla soluzione	Milliequivalenti passati nella soluzione			Totale milliequivalenti scambiati
			K	Na	Ca	
1	Ossidiana dalla lava del Vesuvio.	0,23	—	0,42	—	0,42
2	La stessa dopo trattamento idrotermale a p = ∽ 30 kg/cm²; t = ∽ 235°C, con sol. KOH 1%.	7,70	2,79	0,75	4,38	7,92
3	Ossidiana dalla lava del Vesuvio, dopo trattamento idrotermale a p = ∽ 60 kg/cm²; t = ∽ 280°C, con sol. KOH 1%.	14,28	7,08	1,85	5,57	14,50
4	Ossidiana dalla lava del Vesuvio, dopo trattamento idrotermale a p = ∽ 200 kg/cm²; t = ∽ 375°C, con sol. KOH 1%.	3,19	1,45	0,68	1,26	3,39
5	Ossidiana dalla ganga della leucite.	0,67	—	—	0,82	0,82
6	La stessa, dopo trattamento idrotermale a p = ∽ 60 kg/cm²; t = ∽ 280°C, con sol. KOH 1%.	12,40	6,25	1,39	5,00	12,64

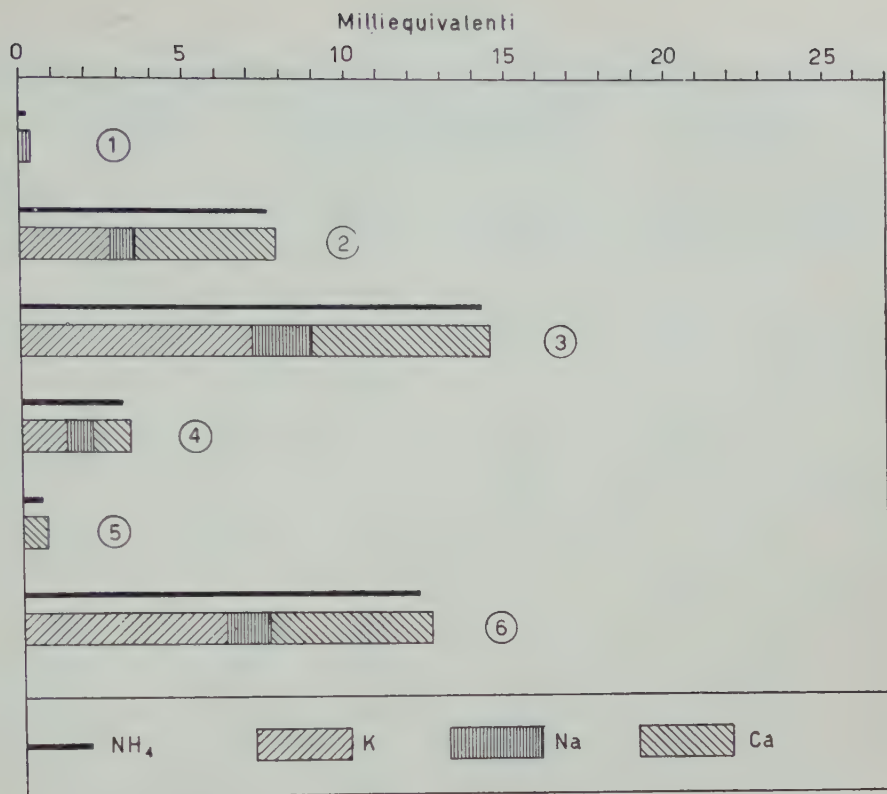



Fig. 2. — Rappresentazione dei risultati dello scambio basico, riportati in tab. 4. (I numeri in circoletto individuano il materiale saggiato, che compare nella prima colonna della tab. 4).

nella tav. II B, e dai dati riportati in tab. 5. Si rileva altresì la presenza di righe estranee, che attribuiamo allo spettro della leucite.

Se oltre a salire: temperatura e pressione si aumenta anche la concentrazione dell'alcali nella soluzione di contatto, portandosi da circa l'1% a circa il 3 ÷ 4% di KOH, nello spettrogramma di raggi X del prodotto finale si osservano le righe degli spettri: della leucite e della kaliofillite. Ciò appare chiaramente dai fotogrammi riprodotti nella tav. III C, e dai dati riportati in tab. 6.

L'analisi chimica del prodotto di reazione, riportata in tab. 7, si accorda con le deduzioni dell'indagine röntgenografica (cfr. tav. III C, (*i*)), poichè, come era da prevedersi, il titolo di potassa del materiale risulta ora notevolmente aumentato (cfr. tab. 2) *).

---

*) È noto che la kaliofillite è stata ottenuta per sintesi idrotermale. (cfr. EITEL W. *The physical chemistry of the silicates*. Chicago, pag. 708. (1954)).

TABELLA 5.

Analcime (Isola dei Ciclopi, Catania)		Ossidiana dalla vesuvite, dopo trattamento idrotermale a p = ∽ 120 kg/cm²; t = ∽ 330° C, in presenza di sol. KOH 1 %		Leucite (Vesuvio)	
Intensità	d in Å	Intensità	d in Å	Intensità	d in Å
m	6,27	d	6,25		
ff	5,60	f	5,60		
		d	5,38	ff	5,37
m	4,87	dd	4,79		
mf	3,81	d	3,80		
		dd	3,62	md	3,62
ff	3,42	ff	3,42	f	3,43
		f	3,25	ff	3,26
f	2,92	f	2,91	f	2,93
		d	2,83	f	2,83
m	2,69	m	2,62	mf	2,64
m	2,51	d	2,50		
		d	2,39	f	2,36
		d	2,18	m	2,13
m	1,90	dd	1,89		
mf	1,74	d	1,73	md	1,72
		d	1,66	f	1,66

f = forte; ff = fortissima; mf = media forte; m = media; md = media debole; d = debole; dd = debolissima.

* * *

Il medesimo trattamento idrotermale è stato ripetuto senza apporto di potassa dall'esterno, cioè lavorando con sola acqua.

Si è constatato che in tali condizioni la zeolitizzazione del vetro di partenza procede lentamente verso l'analcimizzazione, stante la sensibile mobilizzazione degli alcali che in piccola quantità passano nella soluzione di contatto.

TABELLA 6.

Leucite (Vesuvio)		Ossidiana dalla vesuvite dopo trattamento idrotermale a p = ∽ 200 kg/cm²; t = ∽ 375°C; in presenza di sol. KOH al 3 %		Kaliofillite (Vesuvio)	
Intensità	d in Å	Intensità	d in Å	Intensità	d in Å
ff	5,37	m	5,39		
		f	3,95	f	3,93
		md	3,79	m	3,76
md	3,62	d	3,62		
f	3,43	f	3,43	m	3,43
ff	3,26	f	3,26		
		ff	3,10	ff	3,09
f	2,93	md	2,90		
f	2,83	md	2,82		
mf	2,64	d	2,60		
		f	2,56	f	2,58
f	2,36	d	2,36		
m	2,13	md	2,16	m	2,13
md	1,72	dd	1,70		
f	1,66	m	1,65	m	1,64
		m	1,57	m	1,57

ff = fortissima; f = forte; mf = media forte; m = media; md = media debole; d = debole; dd = debolissima.

* * *

È stato in fine ritenuto utile ripetere il medesimo trattamento idrotermale, lavorando in condizioni identiche, ma in presenza di soluzione di NaOH.

Sono state effettuate due esperienze: una in condizioni moderate di pressione e di temperatura (60 kg/cm²; 280°C) ed in presenza di soluzione all'1% di NaOH. L'altra, in condizioni fisiche assai più severe (200 kg/cm²; 375°C) ed in presenza di soluzione di NaOH più concentrata (al 3%).

Come era da prevedersi, le indagini eseguite sul prodotto ricavato a se-

TABELLA 7.

Ossidiana ottenuta per fusione e tempra della lava del Vesuvio, sottoposta a trattamento idrotermale della durata di 30 ore, in presenza di soluzione di KOH al 3%, alla pressione di ∽ 200 kg/cm², alla temperatura di ∽ 375°C.

(percentuale sul secco a 105°C).

SiO_2	46,74
Al_2O_3 $(+TiO_2+P_2O_5)$	19,65
Fe_2O_3	4,00
FeO	1,87
MgO	1,61
CaO	6,79
Na_2O	2,22
K_2O	14,01
H_2O+	2,67
	99,56

guito della prima esperienza, hanno concordemente dimostrato che in tali condizioni la zeolite che prende origine è: l'analcime *).

La seconda esperienza, condotta in condizioni più severe, ha poi dimostrato che fra il prodotto di reazione così ottenuto e quello ricavato in condizioni più blande, non sussistono differenze fondamentali.

In tabella 8 riportiamo infatti l'analisi chimica di entrambi i prodotti di reazione, ed in tav. III D, i relativi spettrogrammi, i quali non si diversificano fra di loro altro che per una più accentuata intensità delle righe del materiale sottoposto a pressione e temperatura più alta.

Le differenze, poi, fra gli spettrogrammi di analcime riportati in tav. III, D, lettere (*n*), (*o*), (*p*), e quello ottenuto lavorando in presenza di soluzione di KOH, (cfr. tav. II B, lettera (*f*), vanno ricercate nell'assenza delle righe estranee che caratterizzano appunto il fotogramma della tav. II B, lettera (*f*), e che noi attribuiamo allo spettro della leucite.

Il diagramma: perdita di peso/temperatura dei prodotti di reazione provenienti dal trattamento con soda conferma poi, stante l'andamento uniforme della disidratazione, la loro natura zeolitica (cfr. fig. 3).

---

*) È noto che l'analcime si trova, insieme ad altre zeoliti, nelle geodi dei blocchi di leucotefrite del Monte Somma. (cfr. ZAMBONINI F. *Mineralogia Vesuviana,* p. 450. Napoli (1935)).

TABELLA 8.

Ossidiana ottenuta per fusione e tempra della lava del Vesuvio, sottoposta a trattamento idrotermale della durata di 30 ore in presenza di soluzione di NaOH, alle pressioni e temperature indicate.

(percentuale sul secco a 105°C).

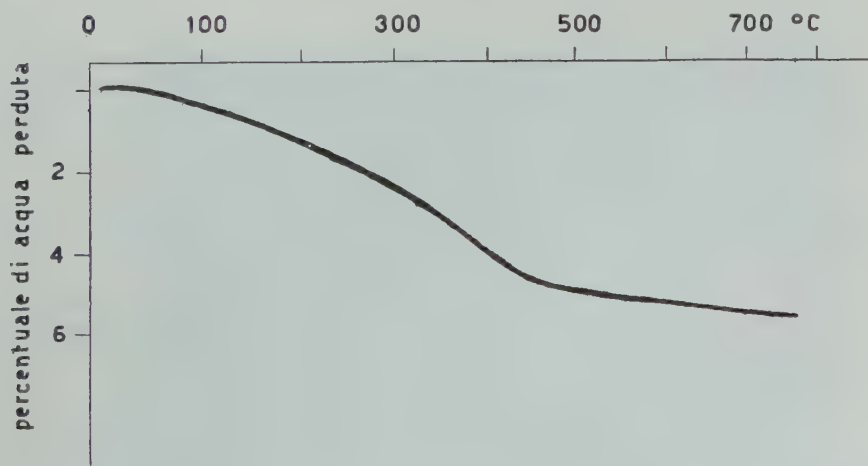
	p = ∽ 60 kg/cm² t = ∽ 280°C ; NaOH = 1%	p = ∽ 200 kg/cm² ; t = ∽ 375°C ; NaOH = 3%
SiO_2	44,39	44,34
Al_2O_3 $(+TiO_2+P_2O_5)$	21,12	19,70
Fe_2O_3	4,39	3,81
FeO	2,35	3,00
MgO	1,74	1,80
CaO	8,69	8,82
Na_2O	6,29	8,89
K_2O	3,81	3,86
H_2O+	6,93	5,98
	99,71	100,20

Ossidiana dalla vesuvite, sottoposta a trattamento idrotermale della durata di 30 ore a p = ∽ 200 kg/cm²; t = ∽ 375°C, in presenza di soluz. NaOH al 3%.

Fig. 3. — Diagramma perdita di peso/temperatura.

* * *

Per quanto attiene alle risultanze della sperimentazione condotta sull'ossidiana ricavata per fusione e tempra di una leucotefrite tipica (lo sterile che accompagna la leucite di Civita Castellana), va osservato che, a parità di cimento, non si sono registrate differenze sostanziali fra il comportamento di quest'ultima e quello dell'ossidiana dalla vesuvite. Per tanto, nella riproduzione della documentazione sperimentale relativa alle indagini eseguite sulla ossidiana dalla vesuvite si è qua e là inserito qualche fotogramma o qualche dato atto a meglio mostrare la stretta identità di comportamento fra le due rocce in istudio.

* * *

Dalle risultanze complessive delle indagini eseguite è per tanto lecito di concludere che, analogamente a quanto precedentemente osservato per il vetro alcalitrachitico, nelle condizioni della nostra sperimentazione la zeolitizzazione del vetro leucotefritico, in ambiente debolmente alcalino per potassa, conduce all'herschelite.

Perchè si ottenga l'herschelitizzazione del vetro leucotefritico è però necessario di lavorare a temperature e pressioni più alte di quelle che occorrono per giungere al medesimo risultato a partire dal vetro alcalitrachitico.

Inoltre, aumentando ancora la temperatura e la pressione del trattamento idrotermale — sempre lavorando in presenza di soluzione di KOH all'1% — mentre il vetro di cui al magma alcalitrachitico volge verso la feldspatizzazione, quello ricavato dalla leucotefrite — che dell'altro è più basico — si zeolitizza ad analcime. In questo caso sono rilevabili sul roentgenogramma del materiale ottenuto dal trattamento idrotermale, anche le righe fondamentali dello spettro della leucite.

Se oltre la temperatura e la pressione si sale contemporaneamente anche la concentrazione della potassa della soluzione di contatto, nello spettrogramma di raggi X del prodotto finale si osservano le righe degli spettri: della leucite e della kaliofillite.

In ambiente debolmente alcalino per soda (NaOH 1%), in condizioni moderate di temperatura e di pressione, si constata la zeolitizzazione ad analcime del vetro leucotefritico.

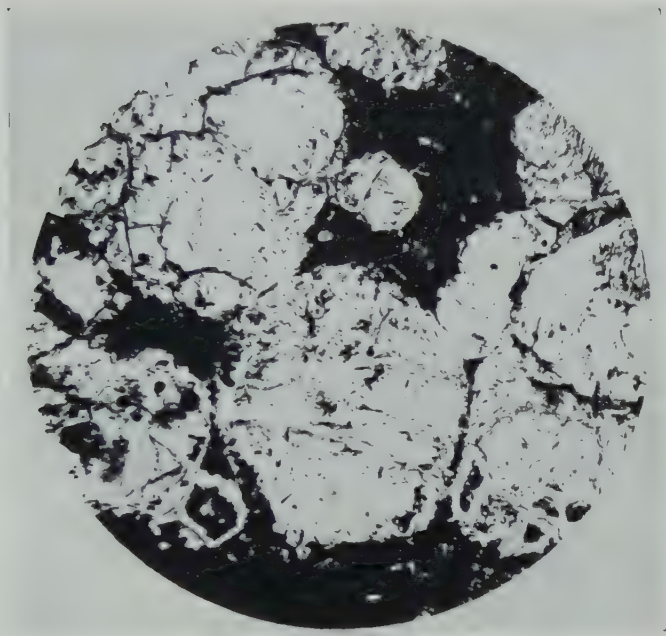
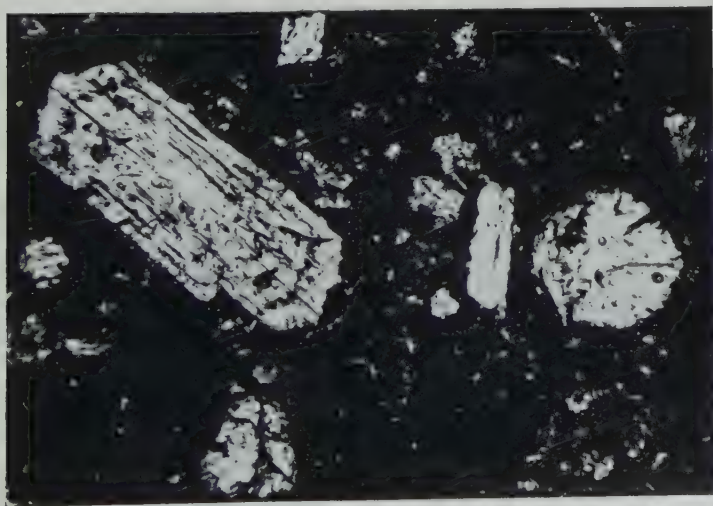
Aumentando la temperatura e la pressione e salendo contemporaneamente la concentrazione della soluzione di contatto (NaOH : 3 ÷ 4%), non si riscontra alcuna sostanziale modificazione del prodotto di reazione, il cui roentgenogramma permane quello dell'analcime.

Allo stato attuale delle ricerche non risulta ancora del tutto chiara la formazione di analcime, accanto alla leucite, con i quantitativi piuttosto modesti di sodio che denunziano le analisi di cui alla tab. 2, a meno che non si ammetta che possa trattarsi di analcime *contenente potassio* [6]). E del pari da

---

[6]) Eitel W. *The physical chemistry of the silicates*, p. 721, Chicago, 1954.

Lava del Vesuvio.

Sezioni sottili; luce naturale. Ingr. × 50.

a) Fenocristalli di leucite rotondeggianti ed aggruppati.

b) Fenocristalli di plagioclasio e di leucite.

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA II

a) Ossidiana dalla vesuvite, dopo trattamento idrotermale a $p = \backsim 60$ kg/cm^2, $t = \backsim 280°C$, in presenza di sol. KOH 1%.

b) Herschelite di Aci Castello (Catania).

c) Tufo giallo napoletano (Ponti Rossi - Capodichino).

d) Ossidiana dal «cinerazzo» di Francolise*) dopo trattamento idrotermale a $p = \backsim 30$ kg/cm^2, $t = \backsim 235°C$, in presenza di sol. KOH 1%.

e) Analcime (Isola dei Ciclopi, Catania).

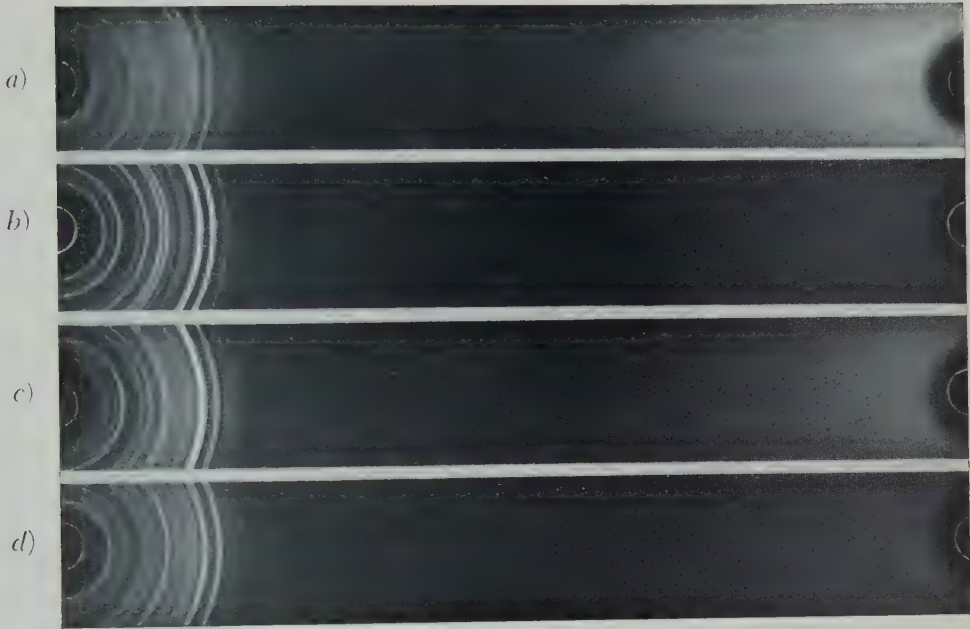
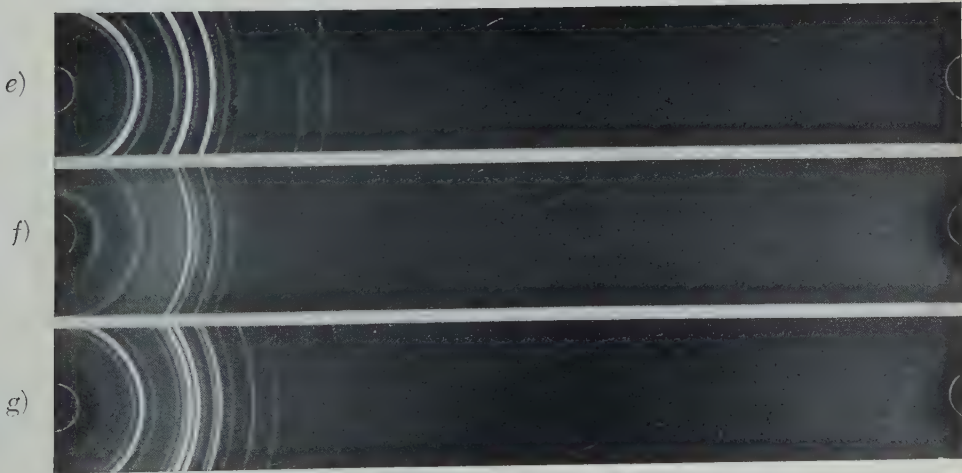
f) Ossidiana dalla vesuvite, dopo trattamento idrotermale a $p = \backsim 120$ kg/cm^2, $t = \backsim 330°C$, in presenza di sol. KOH 1%.

g) Leucite (Vesuvio).

---

*) SERSALE R. *Ric. sulla zeolitizz.* ecc., L. c.

Diam. camera mm. 114,59. Rad. CuK.

A)

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA III

h) Leucite (Vesuvio).

i) Ossidiana dalla vesuvite, dopo trattamento idrotermale a $p = \backsim 200$ kg/cm^2, $t = \backsim 375°C$, in presenza di sol. KOH 3%.

l) Kaliofillite (Vesuvio).

m) Analcime (Isola dei Ciclopi, Catania).

n) Ossidiana dalla vesuvite, dopo trattamento idrotermale a $p = \backsim 60$ kg/cm^2, $t = \backsim 280°C$, in presenza di sol. NaOH 1%.

o) Ossidiana dalla vesuvite, dopo trattamento idrotermale a $p = \backsim 200$ kg/cm^2, $t = \backsim 375°C$, in presenza di sol. NaOH 3%.

p) Ossidiana dalla ganga della leucite, dopo trattamento idrotermale a $p = \backsim 60$ kg/cm^2, $t = \backsim 280°C$, in presenza di sol. NaOH 1%.

Diam. camera mm. 114,59. Rad. CuK.

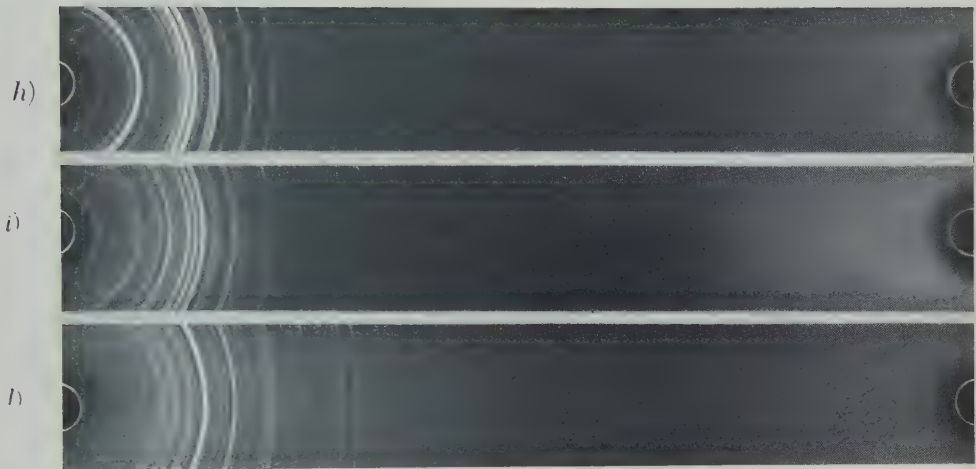
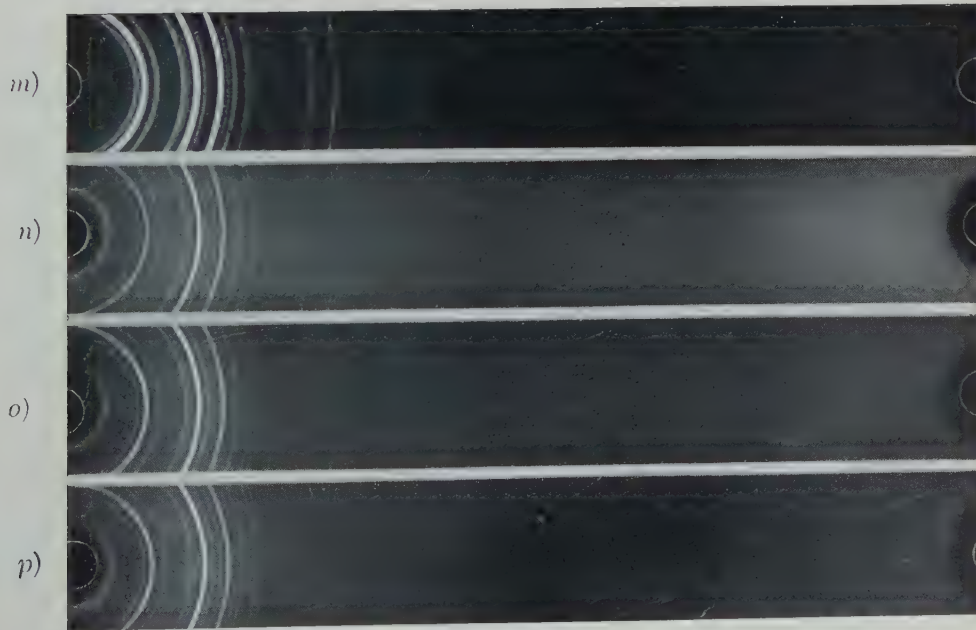
C)

D)

m)

n)

o)

p)

chiarire l'aumento di sodio — quantunque indiretto — che si riscontra lavorando in ambiente potassico (cfr. tab. 2, analisi della 3 e 4 colonna) ed il decremento nel titolo di calcio, costantemente osservato nei prodotti sottoposti a trattamento idrotermale.

Le differenze costituzionali e di comportamento dei prodotti analcimizzati in differenti condizioni fisiche e di ambiente saranno poi esaminate, con la dovuta compiutezza, in un prossimo lavoro.

Nel terminare questa nota mi è gradito porgere al prof. SCHERILLO un sincero ringraziamento per l'aiuto ed i consigli che mi ha dato.

Napoli, Istituto di Chimica Industriale dell'Università, Febbraio 1959.

RIASSUNTO. — Partendo sia dalla lava del Vesuvio sia dalla ganga che accompagna la leucite di Civita Castellana, si sono ricavati per fusione e tempra dei vetri che è stato possibile zeolitizzare per trattamento idrotermale a determinate temperature e pressioni.

Si è constatato che in ambiente debolmente alcalino per potassa la zeolite che in tal modo si origina è la *herschelite;* con sola acqua o in ambiente debolmente alcalino per soda, il processo idrotermale conduce invece ad *analcime.*

Aumentando: temperatura e pressione, l'alterazione del vetro, tanto in presenza di soluzione diluita di potassa quanto di soda, volge sempre verso l'analcimizzazione. Le righe dello spettro dell'analcime appaiono infatti evidenti nei fotogrammi di raggi X dei prodotti ricavati mediante trattamento idrotermale dei vetri a più alte temperature e pressioni.

In queste condizioni, qualora l'analcimizzazione si consegua mediante trattamento con soluzione di potassa all'1%, compaiono negli spettri di raggi X delle righe estranee attribuite allo spettro della leucite.

Se, oltre ad incrementare temperatura e pressione, si aumenta anche la concentrazione in potassa della soluzione di contatto (KOH = 3 ÷ 4%), il fotogramma di raggi X del prodotto finale rivela la presenza delle righe degli spettri: della leucite e della kaliofillite.

SUMMARY. — The effect of an hydrothermal treatment at adequate temperatures and pressures on glassy substances, obtained by melting and granulating two leucotephritic rocks: firstly the lava of Vesuvius and successively the gangue of the leucite belonging to Civita Castellana discrict (Rome), has been studied by the author.

Operating at moderated temperature and pressure in the presence of 1% KOH solution, both the artificial obsidians give rise to a zeolite: *the herschelite.*

On the other hand, operating only with wather or in the presence of diluite NaOH solution, *analcite* has been obtained.

Increasing the temperature and the pressure, in the presence of 1% KOH as well 1% NaOH solution, the reaction turns to *analcite* formation.

X-ray diffraction patterns of the products obtained by the above mentioned hydrothermal treatment show the lines of the analcite spectrum clearly indeed. Some extraneous lines, attributed to the leucite spectrum, are present, too, if the hydrothermal treatment was carried out in the presence of KOH solution.

Increasing the temperature and pressure, as well as the concentration of KOH solution (3 ÷ 4%), X-ray pattern of the end product show both the lines of the leucite and of the kaliophillite (phacelite) spectra.

Cinetica delle reazioni lente.
Influenza dei sostituenti sulla velocità di reazione. Acetilazione dell' alcool metilico.

Nota della prof. **Liliana Jannelli,** *presentata dal socio corr.* **Ugo Beretta**

(Adunanza del dì 7 marzo 1959)

In una nota precedente [1], riguardante l'acetilazione dell'alcool etilico, si era manifestata l'intenzione di proseguire le esperienze nel senso di estendere lo studio ad altri alcooli e ad altri solventi. E ciò al fine di saggiare, in condizioni diverse, un'interpretazione del meccanismo di reazione, che si era rivelata particolarmente adatta al caso dell'acetilazione dell'alcool etilico.

Ritenendo probabile, per la reazione suddetta, la formazione di complessi attivati tra le molecole dei reagenti e del solvente, complessi che poi interagiscono tra di loro, si era sviluppata opportunamente una teoria. Questa, nella sua forma conclusiva, portava a prevedere l'esistenza di una relazione lineare tra il valore reciproco della costante di velocità e il rapporto tra la concentrazione molare iniziale dei reagenti e la concentrazione molare del solvente, relazione che era soddisfatta bene dai dati sperimentali.

La sostituzione dell'alcool etilico con l'alcool metilico poteva servire al duplice scopo di fornire un'ulteriore conferma dell'interpretazione del meccanismo delle reazioni di acetilazione e di apportare un contributo allo studio dell'influenza dei sostituenti sulla velocità delle reazioni chimiche, problema che ha da lungo tempo appassionato i cultori di cinetica e che riveste tuttora carattere di attualità.

Le prime indagini condotte sull'argomento [2], erano limitate alla determinazione di costanti di velocità, nelle stesse condizioni sperimentali, relativamente a reazioni bimolecolari tra due sostanze, una delle quali rimaneva immutata nelle varie esperienze, mentre l'altra veniva scelta volta per volta con un differente numero di gruppi — CH_2 — nella catena idrocarbonica legata al gruppo funzionale che entrava in interazione.

Queste esperienze, alcune delle quali condotte da N. Menschutkin [3] proprio sulla reazione di acetilazione degli alcooli in benzolo alla temperatura di 100°C, portavano alla conclusione che la costante di velocità diminuisce in prima approssimazione con il crescere del peso molecolare dell'alcool, ma sensibile è pure l'influenza della disposizione degli atomi nella molecola. Con il crescere della lunghezza della catena idrocarbonica, l'introduzione di un gruppo — CH_2 — esercita un'influenza sempre più blanda men-

tre la variazione massima della costante di velocità (rapporto 1:2) si verifica quando all'alcool etilico si sostituisce l'alcool metilico.

Successivamente però, tenendo conto che i rapporti tra le costanti permettono di catalogare i vari reagenti omologhi in una successione valida solo per la temperatura alla quale le esperienze sono state condotte, i vari sperimentatori [4] hanno rivolto la loro attenzione all'esame dei valori che i termini E ed A della formula di ARRHENIUS assumono qualora si introducano gruppi diversi nella molecola di uno dei reagenti. Questi differenti gruppi, in dipendenza delle loro proprietà elettroniche, avrebbero la possibilità di allentare o di rinforzare il legame interessato nella reazione, influenzando così il calore di reazione e quindi la costante di velocità.

Il copioso materiale raccolto sull'argomento [5] si presta però a dubbia interpretazione; prima di stabilire se una variazione del calore di attivazione sussista o meno, sarebbe necessario, come fa osservare E. A. MOELWYN-HUGHES [6], definire con esattezza l'intervallo di oscillazione consentito alla tonalità termica dai metodi di misura usati per le determinazioni cinetiche

Ad analoga conclusione si perviene se si prende in esame il comportamento del termine A per una serie omologa. Di solito però si nota che l'influenza da parte dei gruppi sostituiti si manifesta contemporaneamente e nello stesso senso su entrambi i termini dell'equazione di ARRHENIUS.

A questo punto è bene notare che i dati finora esistenti nella letteratura non costituiscono un materiale omogeneo che si presti a un confronto rigoroso. Le costanti di velocità non sempre possono essere opportunamente depurate dall'influenza della concentrazione dei reagenti e delle proprietà del mezzo solvente, in quanto mancano dati a riguardo; i valori degli incrementi critici per la formula di ARRHENIUS sono ricavati volta per volta a partire da costanti di velocità determinate in intervalli termici diversi, prescindendo da un'eventuale variazione di E e di A con la temperatura.

Con l'intento di raccogliere numerosi dati cinetici su sistemi reagenti diversi in condizioni sperimentali rigorosamente confrontabili e con quello prima illustrato di verificare se tra alcool metilico ed alcool etilico sussista uniformità di comportamento nella reazione di acetilazione, abbiamo eseguito misure di cinetica per la reazione tra alcool metilico ed anidride acetica in tetracloruro di carbonio.

Nella tabella I sono riassunti i valori delle costanti di velocità corrispondenti alle tre serie di misure condotte alle temperature di 50,00°, 60,00° e 70,00°C; le concentrazioni iniziali di entrambi i reagenti, eguali in ciascuna misura, venivano variate tra 0,05 e 0,6 moli/l.

Le costanti, che rappresentano i valori medi dei risultati di almeno due esperienze, sono espresse in litri moli $^{-1}$ sec. $^{-1}$ e le concentrazioni in moli/litro.

TABELLA I.

C	k. 10^4 litri. moli^{-1} sec^{-1}		
	$t = 50,0$	$t = 60,0$	$t = 70,0$
0,05	5,660	9,822	17,47
0,1	5,061	—	—
0,2	4,343	8,585	15,07
0,3	3,632	7,332	12,90
0,4	3,330	6,752	11,93
0,5	3,075	5,900	10,84
0,6	2,558	5,317	9,597

Esaminando la tabella si nota una variazione graduale delle costanti di velocità al variare della concentrazione iniziale dei reagenti e precisamente l'azione esplicata sulla costante dall'aumentare della concentrazione dell'alcool e dell'anidride acetica è un'azione deprimente, che diventa meno sensibile per le elevate concentrazioni.

Tale andamento è conforme a quello che era stato trovato [8] per l'alcool etilico nella reazione analoga e che si lasciava ben rappresentare da una equazione del tipo $\frac{1}{\sqrt{k}} = \frac{1}{\sqrt{k_0}}\left(1 + R\,\frac{C}{C_s}\right)$ dove i termini $\frac{C}{C_s}$ rappresentano le concentrazioni iniziali relative dei reagenti rispetto al solvente.

Per calcolare le concentrazioni relative abbiamo ammesso, in analogia con quanto si è sperimentalmente trovato per le soluzioni di alcool etilico e di anidride acetica in tetracloruro, che il volume totale della miscela ternaria alcool-anidride-tetracloruro è dato dalla somma dei volumi dei costituenti allo stato puro.

Riportando i valori della inverse delle radici delle costanti di velocità in funzione delle concentrazioni relative, calcolate con il metodo suddetto, si ottengono le rette in fig. 1.

Con il metodo dei minimi quadrati sono stati calcolati i coefficienti delle equazioni rappresentatrici di queste rette:

$$t = 50,0^\circ\,;\ \frac{1}{\sqrt{k}} = 41,136\left(1 + 8,092\,\frac{C}{C_s}\right)$$

$$t = 60,0^\circ\,;\ \frac{1}{\sqrt{k}} = 30,636\left(1 + 6,546\,\frac{C}{C_s}\right)$$

$$t = 70,0^\circ\,;\ \frac{1}{\sqrt{k}} = 23,353\left(1 + 5,901\,\frac{C}{C_s}\right)$$

Nella tabella II figurano accanto alle concentrazioni iniziali dei reagenti ed ai rapporti molecolari corrispondenti, le costanti di velocità sperimental-

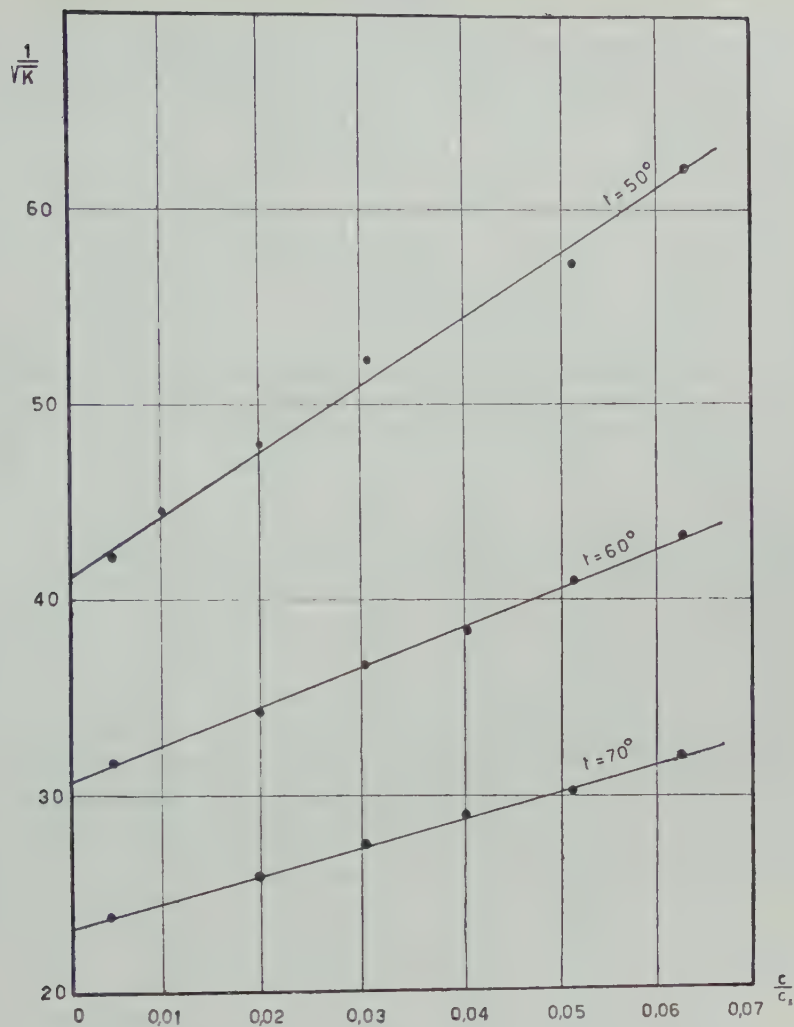



Fig. 1.

mente trovate e quelle calcolate con le formule di interpolazione sopra riportate.

La tabella comprende anche i valori limite delle costanti calcolati per la diluizione infinita.

TABELLA II.

C	$\frac{C}{C_s}$ 10^3	$k.10^4$ litri. moli^{-1} . sec.$^{-1}$					
		$t = 50°$		$t = 60°$		$t = 70°$	
		cal.	oss.	cal.	oss.	cal.	oss.
0	0	5,911	—	10,65	—	18,34	—
0,05	4,9	5,457	5,660	10,00	9,822	17,32	17,47
0,1	9,8	5,073	5,061	—	—	—	—
0,2	19,8	4,390	4,343	8,348	8,585	14,70	15,07
0,3	30,2	3,807	3,632	7,428	7,332	13,21	12,90
0,4	40,8	3,340	3,330	6,636	6,752	11,91	11,93
0,5	51,8	2,934	3,075	5,943	5,900	10,76	10,84
0,6	63,0	2,592	2,558	5,341	5,317	9,747	9,597

Il confronto tra i valori delle costanti calcolate e quelle ricavate dai dati sperimentali è soddisfacente. Gli scarti superano difficilmente il 3%, valore consentito in quanto rientra nei limiti dell'errore sperimentale.

Introducendo i valori limite delle costanti nella formula di ARRHENIUS si ricava: lim E = 12.406 e lim A = $1,485.10^5$; se ne deduce che la reazione tra alcool metilico ed anidride acetica in CCl_4 è a decorso lento, come si era trovato per l'analoga reazione tra alcool etilico ed anidride acetica.

L'introduzione di un — CH_2 — nella molecola dell'alcool influisce lievemente sul calore di attivazione, che resta però dello stesso ordine di grandezza, il che sta a dimostrare che nei due casi il meccanismo cinetico risulta invariato.

Le formule di ARRHENIUS trovate sono:

per l'alcool metilico $\log k = -\frac{12406}{R\ T} + 5,17138$

e

per l'alcool etilico $\log k = -\frac{13780}{R\ T} + 5,76799;$

esse mostrano, in analogia a quanto avevamo intravisto dall'esame dei risultati degli altri sperimentatori, che una variazione del calore di attivazione è accompagnata da una variazione nello stesso senso del fattore cinetico.

Il confronto delle costanti di velocità è stato eseguito solo sui valori limite, in quanto a parità di temperatura il rapporto delle costanti sarebbe una funzione della concentrazione, dato che questa influenza in misura diversa le costanti di velocità dei due alcoli. Ne risulta che a parità di ogni altra condizione, le costanti si raddoppiano nel passaggio dall'alcool etilico al metilico, in conformità con quanto aveva trovato il MENSCHUTKIN per le sue esperienze in benzolo a 100°C. La tabellina III riassume appunto il comportamento cinetico dei due alcooli nella reazione di acetilazione.

TABELLA III.

	ko.10⁴					
	$t = 40,1$	$t = 50,00$	$t = 60,00$	$t = 70,00$	E	A
Alcool metilico	—	5,911	10,65	18,34	12406	$1{,}48.10^5$
Alcool etilico	1,39	2,844	5,288		13780	$5{,}83.10^5$

Napoli. Istituti di Chimica generale e di Chimica fisica dell'Università. Centro Studi di Chimica applicata del C.N.R., gennaio 1959.

RIASSUNTO. — Si espongono i risultati di misure di cinetica relative alla reazione tra alcool metilico ed anidride acetica, condotte alle temperature di 50,00, 60,00 e 70,00°C, solvente il tetracloruro; le concentrazioni iniziali delle sostanze reagenti, eguali in ciascun sistema sottoposto a reazione, variavano entro limiti abbastanza ampi.

Si nota che la costante di velocità è influenzata sensibilmente dalla variazione di concentrazione di entrambi i reagenti in maniera analoga a quanto si era riscontrato per la reazione di acetilazione dell'alcool etilico.

Anche in questo caso si interpretano le variazioni di k con la teoria degli stati stazionari e ci si avvale delle formule, che se ne possono derivare, al fine di calcolare per estrapolazione i valori limite che le costanti assumerebbero quando le concentrazioni iniziali dei reagenti tendessero a zero.

Dai valori limite delle costanti si calcolano i valori degli incrementi critici E ed A per la formula di ARRHENIUS.

SUMMARY. — Kinetic behaviour of reaction between methyl alcohol and acetic anhydride has been investigated, at temperatures 50.00°C, 60.00°C, 70.00°C, carbon tetrachloride as solvent. Initial concentration of both reactants has been widely varied.

Velocity coefficients are affected by initial concentrations of both reactants as much as in the case of the acetylation of ethyl alcohol.

The theory of stationary states can account for the variation of k, and formulas derived are of valuable help to extrapolate values corresponding to zero concentration. By means of these extrapolated values, k_o, factors E and A, in ARRHENIUS equation, can be evaluated.

BIBLIOGRAFIA

[1] U. BERETTA e L. JANNELLI. Gazz. Chim. It., **83**, 1009 (1953).
[2] L. SMITH e OLSSON. Zeit. Phys. Chemie, **102**, 26 (1922); **118**, 99 (1925).
J. B. CONANT, W. R. KIRNER e R. E. HUSSEY. J. Am. Chem. Soc., **47**, 488 (1925).
L. P. HAMMETT. *Physical Organic Chemistry*. Mac. Graw Hill Book Co. Inc., New York and London. Ed. 1940, pag. 154.
[3] N. MENSCHUTKIN. Zeit. Phys. Chemie, **1**, 611 (1887).
[4] E. A. MOELWYN-HUGHES. *The kinetics of reactions in solution*. Oxford at Clarendon Press, II ed., pag. 123 e segg.
M. G. EVANS e M. POLANYI. Trans. Farad. Soc., **81**, 875 (1935); **32**, 1333 (1936).
M. G. EVANS. Trans. Farad. Soc., **34**, 48 (1938).
[5] F. C. CROCKER. J. Am. Chem. Soc., **81**, 593 (1907).
J. B. CONANT e R. E. HUSSEY. J. Am. Chem. Soc., **47**, 4176 (1925).
[6] Loc. cit. in [4].
[7] R. A. FAIRCLOUGH e C. N. HINSHELWOOD. J. Chem. Soc., **538**, 1573 (1937).
[8] Loc. cit. in [1].

Sulla determinazione dei carichi critici.

Nota del prof. **Tullio Renzulli**
presentata dal socio ordinario **Vincenzo Franciosi**

(Adunanza del dì 7 marzo 1959)

1) Sono ben noti al tecnico ed allo studioso i metodi di ricerca dei moltiplicatori critici per strutture soggette a carichi assiali, intesi nel senso più lato come carichi tali da generare caratteristiche della sollecitazione funzioni della deformazione.

Detti metodi possono sostanzialmente dividersi in due schiere facenti capo l'una al criterio geometrico (detto anche euleriano dal nome del celebre matematico che per primo lo applicò con riferimento all'asta caricata di punta), l'altra a quello energetico.

I due criteri, benchè intimamente connessi, come è cosa ovvia per algoritmi atti alla risoluzione di uno stesso problema, e come è possibile constatare passando dalle equazioni del secondo a quelle del primo in virtù del calcolo variazionale, portano tuttavia, dal punto di vista delle pratiche applicazioni, a sviluppi notevolmente diversi. Di qui la opportunità di scegliere il metodo di calcolo più adatto al tipo di problema in esame.

Notevole importanza hanno, qui come in molti altri capitoli della Scienza delle Costruzioni, i metodi approssimati di ricerca. È pertanto questione di grande importanza, non solo teorica, lo stabilire « a priori » il segno dello errore inevitabilmente connesso con questi metodi, onde evitare che il coefficiente di sicurezza risulti minore del previsto.

In effetti è ben noto che i citati metodi conducono a valori dei carichi critici maggiori di quelli effettivi così come è nota la dimostrazione di questa proprietà operando con il criterio euleriano. In questa sede, dopo aver richiamato alcuni risultati noti, si dimostra la suddetta proprietà operando il metodo energetico *).

---

*) Una dimostrazione sintetica è riportata nel trattato del Timoshenko sulla stabilità dell'equilibrio elastico [5]: assegnando arbitrariamente la deformata secondaria in corrispondenza della quale calcolare la variazione seconda della energia potenziale totale, si considera la effettiva deformata di un'altra struttura ottenibile da quella di partenza mediante l'aggiunta di opportuni vincoli. Il moltiplicatore critico è calcolato su di una struttura più vincolata di quella origine, e risulta quindi errato in eccesso.

2) Si considera la trave elastica di sezione comunque variabile sollecitata da un carico assiale λ N agli estremi. Si suppone che non vi siano forze trasversali, sicchè le equazioni che reggono il problema risultano omogenee.

Utilizzando la nozione di linea di influenza per distorsioni [1] [2] [3] [8] è possibile impostare direttamente la equazione della linea elastica in forma di equazione integrale. Si considera la trave su due appoggi della fig. 1a; per effetto della elasticità dell'elemento infinitesimo compreso tra le ascisse ξ

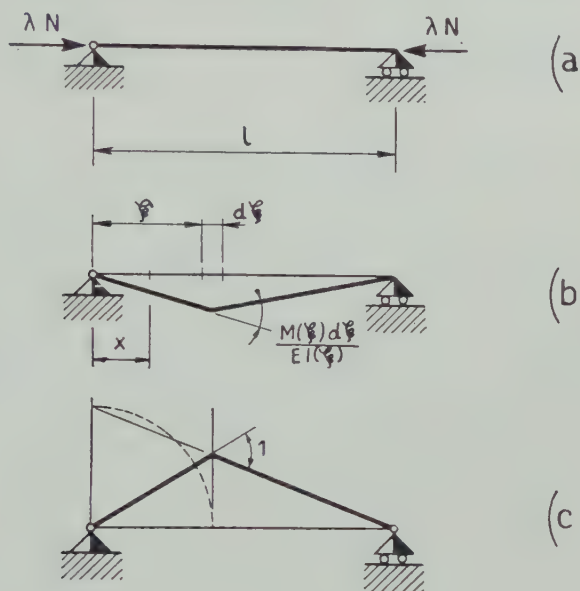



Fig. 1.

e $\xi + d\xi$ e soggetto al momento M (ξ) la generica sezione di ascissa x si abbassa di dv (x), esprimibile nella forma (vedi fig. 1b).

$$d\,(x) = -\,\frac{\mathrm{M}\,(\xi)\,d\,\xi}{\mathrm{E\,I}\,(\xi)}\;\eta\,(x, \xi)$$

se $\eta\,(x, \xi)$ è l'abbassamento alla ascissa x provocato da una distorsione unitaria positiva alla ascissa ξ (fig. 1c). Integrando a tutta la luce della trave si ottiene

$$v\,(x) + \lambda\,\mathrm{N}\int_0^l \frac{v\,(\xi)}{\mathrm{E\,I}\,(\xi)}\;\eta\,(x, \xi)\;d\,\xi = 0 \tag{1}$$

La (1) è una equazione di Freedholm di seconda specie, omogenea, che ammette soluzioni diverse da quella nulla per la $v\,(x)$ solo per valori ben

definiti di λ che prendono il nome di autovalori. Detta (1) è perfettamente equivalente alla equazione differenziale di EULERO

$$E\,I\,(x)\cdot v''\,(x) + \lambda\,N\,v\,(x) = 0 \tag{2}$$

come può dimostrarsi dal noto legame esistente tra le equazioni di FREEDHOLM e quelle del tipo autoaggiunto.

Posto $-\dfrac{N}{E\,I\,(\xi)}\,\eta\,(x,\xi) = K\,(x,\xi)$ (nucleo)

la (1) si scrive nella forma classica

$$v\,(x) - \lambda \int_0^l K\,(x,\xi)\,v\,(\xi)\,d\,\xi = 0 \tag{3}$$

Per la equazione (3) è ben noto che qualunque metodo di successive approssimazioni conduce sempre a valori di λ maggiori di quelli effettivi [6].

3) Le equazioni (1) e (2) si ottengono direttamente scrivendo la relazione di equilibrio tra momento esterno e momento interno, l'uno funzione dello sforzo normale, l'altro della rigidità flessionale della trave. Ad esse è però possibile pervenire, con l'ausilio del calcolo delle variazioni, partendo dalla relazione del PFLÜGER-GALLI [1].

$$\delta_1\,(\delta_2\,E_0) = 0 \tag{4}$$

che si associa a quella di DIRICHLET

$$\delta_2\,E_0 = 0$$

per la determinazione della soglia della instabilità.

E_0 rappresenta, come ben noto, la variazione seconda della energia potenziale totale del sistema, somma di quella elastica W e di quella $\lambda\,(L_2 - L_2^*)$, dipendente dai carichi assegnati e derivante dal lavoro del secondo ordine delle tensioni interne e dei carichi esterni.

Per la trave del paragrafo precedente risulta:

$$\delta_2\,E_0 = \frac{1}{2}\int_0^l E\,I\,(v'')^2\,dx - \frac{\lambda\,N}{2}\int_0^l (v')^2\,dx$$

da cui:

$$\delta_1\,(\delta_2\,E_0) = \int_0^l E\,I\;v''\,\delta v''\,dx - \lambda\,N\int_0^l v'\,dv'\,dx \tag{5}$$

Integrando per parti si ottiene

$$\int_0^l v' \, \delta v' \, dx = \Big[v' \, \delta v \Big]_0^l - \int_0^l v'' \, \delta v \, dx$$

$$\int_0^l \mathrm{E\,I}\, v'' \, \delta v'' \, dx = \Big[\mathrm{E\,I}\, v'' \, \delta v' \Big]_0^l - \int_0^l (\mathrm{E\,I}\, v'')' \, \delta v' \, dx =$$

$$= \Big[\mathrm{E\,I}\, v'' \, \delta v' \Big]_0^l - \Big[(\mathrm{E\,I}\, v'')' \, \delta v \Big]_0^l + \int_0^l (\mathrm{E\,I}\, v'')'' \, \delta v \, dx$$

Tenendo conto delle condizioni ai limiti tutti i termini finiti delle precedenti relazioni sono nulli, e risulta quindi dalla (5):

$$(\mathrm{E\,I}\, v'')'' + \lambda \, \mathrm{N} \, v'' = 0$$

da cui la relazione di Eulero, integrando due volte e tenendo ancora presenti le condizioni ai limiti ($v = v'' = 0$ per $x = 0$ e $x = l$)

$$\mathrm{E\,I}\, v'' + \lambda \, \mathrm{N} \, v = 0$$

Si può dunque affermare che la condizione di stazionarietà (4) conduce, nel caso in esame, alle stesse equazioni ricavate da considerazioni di equilibrio tra forze interne e forze esterne.

Nel caso generale le equazioni di equilibrio indifferente si possono ricavare come « euleriane », imponendo la condizione di stazionarietà per la variazione seconda della energia potenziale totale.

Partendo da risultati già noti si vuole di seguito dimostrare che, assegnando una deformata arbitraria, si ottiene sempre, operando con il criterio energetico, un valore del moltiplicatore critico maggiore di quello effettivo *).

4) Si indica con E_0 l'energia potenziale totale del sistema in corrispondenza della configurazione principale di equilibrio, con E_1 quella corrispondente alla configurazione secondaria.

---

*) Si fa in questa sede riferimento ai fenomeni di instabilità cosiddetta « improvvisa », per la quale le deformate secondarie insorgono a partire da un valore critico dei carichi esterni.

Esiste un'altra classe di fenomeni, detti comunemente di instabilità progressiva, nei quali la deformazione aumenta al crescere dei carichi fino ad attingere valori molto grandi. È da rilevare però, come ha messo in luce lo Zanaboni [4], che questi ultimi fenomeni non sono da considerare di instabilità di equilibrio, ma piuttosto come particolari comportamenti di strutture che sono tali da presentare una minore attitudine a sopportare determinati carichi al crescere delle deformazioni.

Volendo, a scopo esemplificativo, fare riferimento alla trave caricata di punta si può tracciare il diagramma della fig. 2. Finchè risulta $\lambda < \lambda_{crit}$ si ha un'unica configurazione di equilibrio (quella corrispondente a spostamenti nulli in direzione normale all'asse della trave). Per $\lambda > \lambda_{crit}$ si hanno, oltre a quella precedente, due possibili configurazioni secondarie di equilibrio simmetriche. La curva della fig. 2 è relativa ad una sezione della trave in esame. La configurazione principale di equilibrio è rappresentata dal punto A; quelle quelle secondarie dai due punti B e B′ che giacciono sulla curva $v = v\ (\lambda)$ simmetrica rispetto all'asse λ. Da rilevare che detta curva è determinabile

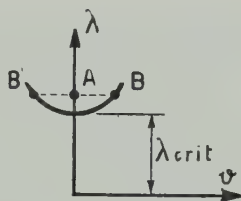



Fig. 2.

solo tenendo conto di infinitesimi di ordine superiore laddove la usuale trattazione, sufficiente a determinare λ_{crit}, sostituisce alla predetta curva la sua tangente per $\lambda = \lambda_{crit}$. Si ottengono così infiniti valori di v per $\lambda = \lambda_{crit}$, dato che detta tangente è parallela all'asse delle ascisse.

La configurazione A è di equilibrio instabile, quelle B e B′ sono di equilibrio stabile, nel senso che la trave lasciata libera e con velocità piccolissima in una posizione intermedia tra A e B (B′) si porterà in quest'ultima.

Si ha dunque per il principio di Dirichlet:

(6)	in A	$\delta_1\, E_0 = 0$	$\delta_2\, E_0 < 0$ *)
	in B e B′	$\delta_1\, E_1 = 0$	$\delta_2\, E_1 > 0$

Risultando la configurazione B (B′) vicinissima alla A a patto di rendere la differenza $\lambda - \lambda_{crit}$ piccolissima, si può scrivere:

$$E_1 = E_0 + \delta_1^*\, E_0 + \delta_2^*\, E_0 \qquad (6)'$$

dove le grandezze $\delta_1{}^*E_o$ e $\delta_2{}^*E_o$ sono state contrassegnate da un asterisco

*) Una interessante dimostrazione della proprietà di minimo del carico critico è riportato dal Belluzzi [5], prendendo le mosse da uno sviluppo in serie di funzioni per la deformata secondaria.

Da notare però che detta dimostrazione si limita alla considerazione della variazione prima.

per porre in evidenza il fatto che mentre nelle (6) i simboli indicano variazioni del tutto arbitrarie, nella (6′) dette variazioni sono quelle che portano la trave A in B (B′) e risultano pertanto ben determinate.

Poichè per la prima delle (6) è $\delta_1{}^*E_0 = 0$ si trae:

$$E_1 = E_0 + \delta_2{}^* E_0$$

$$\delta_1 (E_0 + \delta_2{}^* E_0) = \delta_1 (\delta_2{}^* E_0) = 0$$

Inoltre risulta:

$$\delta_2 E_1 = \delta_2 (E_0 + \delta_2{}^* E_0) = \delta_2 (\delta_2{}^* E_0) > 0$$

Posto al solito la variazione seconda nella forma

$$\delta_2{}^* E_0 = W + \lambda (L_2 - L_2{}^*)$$

le relazioni precedenti forniscono, per $\lambda > \lambda_{crit} + \varepsilon$ dove ε è una grandezza infinitesima positiva

$$(8) \qquad \begin{aligned} &\delta_1 [W + \lambda (L_2 - L_2{}^*)] = 0 \\ &\delta_2 [W + \lambda (L_2 - L_2{}^*)] > 0 \end{aligned}$$

Si dimostra che la $(8)_2$ è valida anche per $\lambda = \lambda_{crit}$: Sia la trave caricata da una forza λ_{crit} N. È possibile, aggiungendo un opportuno carico trasversale p, fare in modo che la trave si disponga secondo la stessa configurazione che corrisponde ad un carico λ^* N ($\lambda^* > \lambda_{crit}$). Si nota che è possibile parlare di deformata « finita » sotto il carico critico, dovuta ad un carico trasversale, poichè si conduce una trattazione che tien conto di infinitesimi di ordine superiore. In una determinata sezione lo spostamento v dell'asse della trave è rappresentato dal punto B del diagramma della fig. 2.

Consideriamo dunque le due condizioni di carico delle figg. 3a e 3b. si è già dimostrato la validità della $(8)_2$ che qui si riscrive:

$$(8)_2 \qquad \delta_2 W + \lambda^* \delta_2 (L_2 - L_2{}^*) > 0$$

Per la trave della fig. 3 a la variazione seconda dell'energia totale non comprende, nel lavoro del secondo ordine delle forze esterne, alcun termine derivante dal carico trasversale p.

Si ha pertanto:

$$(8') \qquad \begin{aligned} &\delta_2 E_0 = W + \lambda_{crit} (L_2 - L_2{}^*) \\ &\delta_2 (\delta_2 E_0) = \delta_2 W + \lambda_{crit} \delta_2 (L_2 - L_2{}^*) \end{aligned}$$

Il $\delta_2 W$ che compare nella (8′) è lo stesso di quello della $(8)_2$, ed è una quantità essenzialmente positiva.

Pertanto

se $\quad \delta_2 (L_2 - L_2^*) > 0 \quad$ si ha $\quad \delta_2 [W + \lambda_{crit} \delta_2 (L_2 - L_2^*) > 0$

se $\quad \delta_2 (L_2 - L_2^*) < 0 \quad$ poichè è $\lambda_{crit} > 0$ si ha

$$\delta_2 W + \lambda_{crit} \delta_2 (L_2 - L_2^*) > \delta_2 W + \lambda^* \delta_2 (L_2 - L_2^*) > 0 \tag{8''}$$

È dunque dimostrata la validità della $(8)_2$, anche per $\lambda = \lambda_{crit}$.

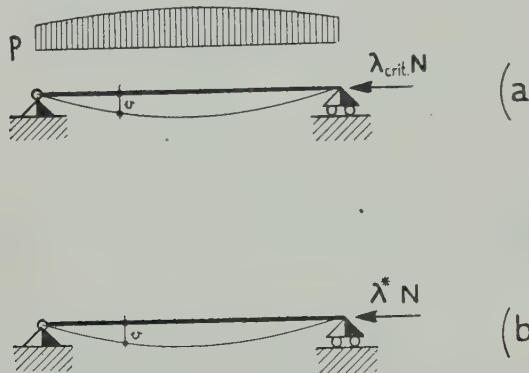



Fig. 3.

Passando dunque al limite facendo tendere λ a λ_{crit} si ha dalla $(8)_1$, e dalla (8″):

$$\begin{aligned} &\delta_1 [W + \lambda_{crit} (L_2 - L_2^*)] = 0 \\ &\delta_2 [W + \lambda_{crit} (L_2 - L_2^*)] > 0 \end{aligned} \tag{9}$$

Si osserva esplicitamente che, come già detto, le (9) sono valide solo se le grandezze W e $\lambda (L_2 - L_2^*)$ sono calcolate tenendo conto della deformata seconda la quale la struttura effettivamente si dispone.

5) Si voglia determinare il moltiplicatore critico per una struttura operando secondo il criterio energetico.

È ben noto che il metodo più semplice e perciò più comunemente usato, consiste nell'assegnare una deformata secondaria congruente con i vincoli e nel calcolare in funzione di essa le grandezze W e $L_2 - L_2^*$. Dalla relazione del Dirichlet si ricava quindi il moltiplicatore critico:

$$\overline{W} + \overline{\lambda}_{crit} (\overline{L}_2 - \overline{L}_2^*) = 0 \; ^{(*)} \tag{10}$$

È ovvio che il valore di λ_{crit} ricavato dalla (10) non è in generale esatto, ma tanto più errato quanto più la deformata assegnata si allontana da quella effettiva.

Come precedentemente detto il valore del moltiplicatore ricavato dalla (10) è sempre maggiore di quello reale.

Infatti le (9) permettono di affermare che il funzionale

$$\delta_2 E_0 = \overline{W} + \lambda_{crit} \quad (\overline{L}_2 - \overline{L}_2^*)$$

in corrispondenza dei valori delle componenti dello spostamento relative alla effettiva deformata secondaria di equilibrio non solo è nullo (Dirichlet), ma presenta un minimo ($\delta_1 (\delta_2^* E_0) = O \quad \delta_2 (\delta_2^* E_0) > O$). Dunque per valori diversi delle componenti dello spostamento risulta

$$\overline{W} + \lambda_{crit} \quad (\overline{L}_2 - \overline{L}_2^*) > 0 \tag{11}$$

Dalle (10) e (11) si trae

$$(\lambda_{crit} - \overline{\lambda}_{crit}) \quad (\overline{L}_2 - \overline{L}_2^*) > 0$$

e risultando $L_2 - L_2^* < O$ (solo così infatti il λ_{crit} della (10) è positivo come d'ipotesi) si trae

$$\overline{\lambda}_{crit} \quad > \quad \lambda_{crit}$$

come volevasi dimostrare.

6) A scopo esemplificativo si riprende l'esempio della trave cernierata e caricata di punta.

Il carico critico può in questo caso ricavarsi dalla relazione

$$\lambda_{crit} \; N = \frac{\int_0^l (E\, I\, v'')^2 \, dx}{\int_0^l (v')^2 \, dx} \tag{12}$$

Il valore di λ_{crit} N che si trae dalla (12) dipende dalla funzione $v(x)$,

---

*) Si sono soprasegnate le grandezze della (10) per indicare che esse corispondono alle componenti dello spostamento assegnate, diverse in generale da quelle effettive. Così λ_{crit} è il valore del moltiplicatore ricavato dalla (10) diverso da quello reale.

che in generale non è nota a priori. Detto valore risulta minimo quando è minimo quello dell'integrale $I = \int_0^l EI\,(v'')\,dx$ a parità dell'altro $\int_0^l (v')^2\,dx$ [9] [10] [11].

La ricerca del minimo λ_{crit} è dunque legata ad un problema di minimo condizionato. Come è noto dal calcolo delle variazioni posto

$$f^* = E\,I\,(v'')^2 + \alpha\,(v')^2 \qquad (13)$$

il problema di minimo condizionato è ricondotto ad uno di minimo per l'integrale

$$J = \int_0^l f^*\,dx \qquad ;$$

α è una costante da determinare. La condizione di stazionarietà si scrive

$$\frac{\partial f^*}{\partial v'} - \frac{d}{dx}\frac{\partial f^*}{\partial v''} = 0$$

da cui si trae

$$\alpha\,v' - \frac{d}{dx}(E\,I\,v'') = 0$$

Tenendo conto che risulta per $x = O$ e $x = l$ è $v = v'' = O$, si ha:

$$E\,I\,v'' - \alpha\,v = 0 \qquad (14)$$

Risulta inoltre, sempre tenendo conto delle condizioni ai limiti:

$$\int_0^l (v')^2\,dx = \int_0^l v' \cdot v'\,dx = \Big[v' \cdot v\Big]_0^l - \int_0^l v \cdot v''\,dx = -\int_0^l v\,v''\,dx \qquad (15)$$

Inoltre dalla (14), moltiplicando per v''

$$E\,I\,(v'')^2 = \alpha\,v\,v''$$

Integrando tra O e l, e tenendo conto della (15), risulta:

$$\int_0^l (v')^2\,dx = -\frac{1}{\alpha}\int_0^l E\,I\,(v'')^2\,dx$$

e sostituendo nella (12) si ha:

$$\lambda_{crit}\ N = -\ \alpha$$

Dunque la condizione di stazionarietà (14) coincide con l'equazione di Eulero.

In merito alla variazione seconda rimangono valide le considerazioni già viste: essa è essenzialmente positiva e pertanto siamo in presenza di un minimo.

In questo caso risulta infatti:

$$\delta_1 I = 2 \int_0^l E I v'' \delta v'' \, dx$$

$$\delta_2 I = 2 \int_0^l E I (\delta v'')^2 \, dx$$

Poichè il prodotto EI è essenzialmente positivo certamente $\delta_2 I$ è positiva.

7) Si considera, come ulteriore esempio, la lastra rettangolare della fig. 4

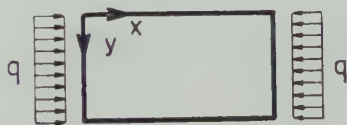



Fig. 4.

caricata da due carichi uniformemente distribuiti e semplicemente appoggiata ai quattro lati.

Come ben noto la trattazione euleriana del problema, attraverso considerazioni di equilibrio tra forze interne e forze esterne, conduce all'equazione

$$(16) \qquad \frac{\partial^4 w}{dx^4} + 2\, \frac{\partial^4 w}{\partial y^2\, \partial x^2} + \frac{\partial^4 w}{\partial y^4} = -\, \frac{q}{k}\, \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}$$

dove w è lo spostamento della fibra media in direzione normale a quella del piano della lastra, e k la rigidità flessionale.

Impostando il problema per via energetica si trae:

$$(17)\ \ W = \iint \left\{ \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right)^2 - 2 \left(-\, \frac{1}{m} \right) \left[\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}\, \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x\, \partial y} \right)^2 \right] \right\} dx\, dy$$

$$L_2 = -\, \frac{q}{2} \iint \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 dx\, dy \qquad\qquad L_2^* = 0$$

La condizione del Dirichlet conduce alla espressione del carico critico

$$q_{\text{crit}} = \frac{W}{\frac{1}{2}\iint\left(\frac{d\,w}{d\,x}\right)^2 dx\,dy} \tag{18}$$

Detto carico viene dunque determinato in funzione della deformata $w(xy)$ assegnata e risulta minimo allorchè è minimo W a parità di $\frac{1}{2}\iint\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)^2 dx\ dy$.

Si è dunque in presenza di un problema di minimo condizionato per l'integrale $I = \iint f\,dx\,dy$

che può risolversi minimizzando l'altro integrale $J = \iint f_*\,dx\,dy$ (19)

dove si è posto

$$\begin{aligned} f &= \frac{k}{2}\left\{\left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2}\right) - 2\left(1 - \frac{1}{m}\right)\left[\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}\,\frac{\partial^2 w}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 w}{dx\,dy}\right)^2\right]\right\} \\ f^* &= f + \frac{\alpha}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)^2 \quad \text{con } \alpha \text{ costante} \end{aligned} \tag{20}$$

Detta $\eta\,(x, y)$ una funzione del tutto arbitraria, purchè continua con le sue derivate e tale da avere valore nullo al contorno, si pone, con ε quantità infinitesima

$$\Omega\,(x, y) = w\,(x, y) + \varepsilon\,\eta\,(x, y)\,; \tag{21}$$

Variando ε si ottiene una famiglia di funzioni, tra le quali si ricerca quella che minimizza l'integrale (19). Può pertanto scriversi la condizione di stazionarietà, facendo tendere a zero ε

$$\frac{dJ}{d\varepsilon} = \iint\left(\frac{\partial f^*}{\partial w_x}\,\eta_x + \frac{\partial f^*}{\partial w_{xx}}\,\eta_{xx} + \frac{\partial f^*}{\partial w_{yy}}\,\eta_{yy} + \frac{\partial f^*}{\partial w_{xy}}\,\eta_{xy}\right) dx\,dy = 0 \tag{22}$$

Tenendo conto delle formule di Gauss e del lemma di Green, si ha:

$$\iint \frac{\partial f^*}{\partial w_x} \eta_x \, dx \, dy = - \iint \eta \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f^*}{\partial w_x} dx \, dy + \int_c \frac{\partial f^*}{\partial w_x} \eta \, dy$$

$$\iint \frac{\partial f^*}{\partial w_{xx}} \eta_{xx} \, dx \, dy = \iint \eta \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\partial f^*}{\partial w_{xx}} dx \, dy + \int_c \left(\eta_x \frac{\partial f^*}{\partial w_{xx}} - \eta \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f^*}{\partial w_{xx}} \right) dy$$

$$(23) \quad \iint \frac{\partial f^*}{\partial w_{yy}} \eta_{yy} \, dx \, dy = \iint \eta \frac{\partial^2}{\partial y^2} \frac{d f^*}{\partial w_{yy}} dx \, dy + \int_c \left(\eta_y \frac{d f^*}{\partial w_{yy}} - \eta \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f^*}{\partial w_{yy}} \right) dx$$

$$\iint \frac{\partial f^*}{\partial w_{xy}} \eta_{xy} \, dx \, dy = \iint \eta \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \frac{\partial f^*}{\partial w_{xy}} dx \, dy + \frac{1}{2} \int_c \left(\eta_y \frac{\partial f^*}{\partial w_{xy}} - \eta \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f^*}{\partial w_{yx}} \right) dy + - \frac{1}{2} \int_c \left(\eta_x \frac{\partial f^*}{\partial w_{xy}} - \eta \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f^*}{\partial w_{yx}} \right) dx$$

Nelle $(23)_1$ $(23)_2$ e $(23)_3$ gli integrali di linea estesi al contorno sono nulli perchè ivi sono nulli la η e le $\frac{\partial f^*}{\partial w_{xx}}$ e $\frac{\partial f^*}{\partial w_{yy}}$ come appare dalla (20).

Per la $(23)_4$ si giunge alla stessa conclusione integrando per parti

$$\int_c \eta_y \frac{\partial f^*}{\partial w_{xy}} dy - \int_c \eta_x \frac{\partial f^*}{\partial w_{xy}} dx = - \int_c \eta \frac{\partial}{\partial y} \frac{d f^*}{d w_{xy}} dy + \int_c \eta \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f^*}{\partial w_{xy}} dx = 0$$

Pertanto la condizione di stazionarietà (22) può scriversi

$$\iint \eta \left(- \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f^*}{\partial w_x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\partial f^*}{\partial w_{xx}} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \frac{\partial f^*}{\partial w_{yy}} + \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \frac{\partial f^*}{\partial w_{xy}} \right) dx \, dy = 0$$

da cui si trae, per la arbitrarietà della η

$$(24) \quad - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f^*}{\partial w_x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\partial f^*}{\partial w_{xx}} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \frac{\partial f^*}{\partial w_{yy}} + \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \frac{\partial f^*}{\partial w_{xy}} = 0$$

Tenendo conto della (20) si ha:

$$(25) \quad \begin{array}{ll} \dfrac{d f^*}{\partial w_x} = \alpha \dfrac{\partial w}{\partial x} & \dfrac{\partial f^*}{\partial w_{xx}} = k \left(\dfrac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \dfrac{1}{m} \dfrac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right) \\ \dfrac{\partial f^*}{\partial w_{yy}} = k \left(\dfrac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \dfrac{1}{m} \dfrac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right) & \dfrac{\partial f^*}{\partial w_{xy}} = 2 \, k \left(1 - \dfrac{1}{m} \right) \dfrac{\partial^2 w}{\partial x \, \partial y} \end{array}$$

e sostituendo nella (24)

$$(26) \qquad -\alpha \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + k\left(\frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + 2\frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 w}{\partial y^4}\right) = 0$$

Confrontando la (26) con la (16) si trae $\lambda_{crit} = -\alpha$ giungendo così allo stesso valore del carico ottenibile con il criterio euleriano.

In merito alla variazione seconda risulta:

$$\delta_2 \mathrm{I} = \iint\left(\frac{\partial f}{\partial w_{xx}} \delta\eta_{xx} + \frac{\partial f}{\partial w_{yy}} \delta\eta_{yy} + \frac{\partial f}{\partial w_{xy}} \delta\eta_{xy}\right)^{(2)} dx\, dy$$

e con facili passaggi

$$(27) \quad \delta_2 \mathrm{I} = 2k\left(1 - \frac{1}{m}\right)\left(\delta\eta_{xy}\right)^2 + k\left[\left(\delta\eta_{xx}\right)^2 + \left(\delta\eta_{yy}\right)^2 + \frac{2}{m}\delta\eta_{xx}\,\delta\eta_{yy}\right]$$

Si considera la espressione:

$$\rho = \left(\delta\eta_{xx}\right)^2 + \left(\delta\eta_{yy}\right)^2 + \frac{2}{m}\delta\eta_{xx}\,\delta\eta_{yy}\,;$$

se $\delta\eta_{xx}$ e $\delta\eta_{yy}$ hanno lo stesso segno, poichè è sempre $\frac{1}{m} \geqq -1$, si ha:

$$\rho \geqq \left(\delta\eta_{xx}\right)^2 + \left(\delta\eta_{yy}\right)^2 - 2\,\delta\eta_{xx}\,\delta\eta_{yy} = \left(\delta\eta_{xx} - \delta\eta_{yy}\right)^2 > 0;$$

se $\delta\eta_{xx}$ e $\delta\eta_{yy}$ hanno segno diverso, poichè è sempre $\frac{1}{m} < \frac{1}{2}$, si ha

$$\rho \geqq (\delta\eta_{xx})^2 + (\delta\eta_{yy})^2 + \delta\eta_{xx}\,\delta\eta_{yy} > (\delta\eta_{xx} + \delta\eta_{yy})^2 > 0.$$

Dunque la (27) è sempre maggiore di zero e pertanto si è in presenza di un minimo.

Università di Napoli, Istituto di Scienza delle Costruzioni della Facoltà di Ingegneria Dicembre 1958.

Riassunto. — Premesse alcune considerazioni di carattere generale, si conduce uno studio inteso a dimostrare che, operando con il criterio energetico per la determinazione dei carichi critici ed assegnando arbitrariamente le componenti dello spostamento derivanti dalla deformata secondaria, si ottiene un valore del moltiplicatore critico superiore a quello reale.

Si riportano alcune applicazioni.

SUMMARY. — After some general considerations, the A. develops a study in order to demonstrate that, when operating with energy method in calculating critical loads and assuming an arbitrary shape for the secundary deflection curve it is obtained a value for the critical load wich is higher than the true value.

Some examples are computed.

BIBLIOGRAFIA

[1] A. GALLI. *Scienza delle Costruzioni,* vol. 3°, Pellerano e Del Gaudio, Napoli, 1955.

[2] V. FRANCIOSI. *Lezioni di Ponti,* Pellerano e Del Gaudio, Napoli, 1953.

[3] V. FRANCIOSI. *Sulle linee di influenza di coazioni.* Industria Italiana del Cemento, Roma, marzo 1950.

[4] O. ZANABONI. *Qualche considerazione sui fenomeni detti di instabilità progressiva,* Rend. del Sem. di Mat. e Fis. di Milano, Vol. XXVIII, 1956-57.

[5] S. TIMOSHENKO. *Théorie de la stabilité élastique,* Cap. II, n. 15. Librairie Polytechnique Béranger Paris, 1947.

[6] G. KRALL. *La stabilità dell'equilibrio elastico.* Manuale dell'Ingegnere Civile del CREMONESE. Roma, Edizioni Perrella 1952.

[7] O. BELLUZZI. *Scienza delle Costruzioni,* vol. 4°, pagg. 38-42. Bologna, Zanichelli, 1955.

[8] T. RENZULLI. *Le deformazioni viscose nell'arco incastrato.* L'Ingegnere, n. 5. Milano, 1958.

[9] G. VIVANTI. *Elementi di calcolo delle variazioni.* Principato, Messina, 1923.

[10] R. WEINSTOCK. *Calculus of variations.* New York, Mc Graw, Hill Book Company, 1952.

[11] E. PASCAL. *Calcolo delle variazioni.* Milano, Hoepli 1897.

Sulla rappresentazione finita di elementi differenziali dell' S_r complesso.

Nota II del socio ordinario **Nicolò Spampinato**

(Adunanza del dì 7 marzo 1959)

8. Rappresentazione finita delle calotte piane di S_r nell' S_{2r+1}.

In un piano μ di S_r, consideriamo gli ∞^1 E_1 aventi per centro un fissato punto X, costituenti, perciò, la *calotta piana di centro* X *e piano* μ. Nell'S_{2r+1} l'E_1 di centro X e tangente t è rappresentato dal piano $\pi = Xt'$ della congruenza H_{2r-1} [considerata nel n. 3], e quindi con t' retta del piano μ' del fascio di centro X', essendo X', t', μ', il punto, la retta ed il piano, di S_r', omologhi nella proiettività w' fra S_r ed S_r' di X, t e μ. Ne segue che il piano π, al variare dell'$E_1 = Xt$ nella calotta piana considerata, descrive il fascio di piani di asse $g = XX'$, posto nell'S_3 congiungente X con il piano μ'. *Tale* $S_3 = X\mu'$ *si assumerà come rappresentazione finita, nell'*S_{2r+1}, *della calotta assegnata in* S_r, *di centro* X *e piano* μ.

Nota. Si noti che le ∞^2 calotte piane del piano μ sono rappresentate dagli ∞^2 $S_3 = X\mu'$ dell'$S_5 = \mu\mu'$, al variare di X nel piano μ. Tali S_3, in questo caso, costituiscono una stella dell'S_5: quella di vertice S_2'.

Nel caso $r = 3$, le ∞^5 calotte piane dell'S_3 sono rappresentate da ∞^5 $S_3 = X\mu'$ dell' $S_7 = S_3S_3'$, che assumono una particolare importanza per la geometria birazionale relativa della superficie algebriche considerate come insiemi di ∞^2 calotte piane, o come insiemi di ∞^3 E_1. Ad un fascio di superficie di ordine n risponde nell'S_7 una ipersuperficie V_6^{2n} costituita da ∞^3 S_3 generatori, del tipo $S_3 = X\mu'$, con μ piano tangente alla superficie del fascio passante per il punto X fissato genericamente in S_3 [1]).

9. Rappresentazione finita delle calotte piane di S_r nell' S_{3r+2}.

Dell'E_1, dell'S_r, di centro X e tangente t, abbiamo già assegnata una rappresentazione finita anche nell'S_{3r+2} $S_rS_r'S_r''$, con l'$S_4 = Xt't''$ (vedi n° 4). Ne segue un'altra rappresentazione finita della calotta piana di centro X, po-

---

[2]) Tale ipersuperficie V_6^{2n} *dell'*S_7 è stata già notata nella nota « *Rappresentazioni complesse di superficie biduali prolungamento di superficie complesse* ». (Ricerche di Matematica, Vol. IV (1955), Istituto di matematica dell'Università di Napoli).

sta nel piano μ, descritta dall'E_1 sudetto al variare di t nel fascio di centro X, posto nel piano μ, e quindi al variare di t' e t'', [omologhe di t nelle due proiettività ω' e ω'' fra S_r e i due iperspazi S_r' ed S_r''] nei due piani μ' e μ'', omologhi di μ in tali due proiettività.

Assumeremo precisamente *come rappresentazione finita della calotta piana di centro* X, *posta nel piano* μ, l'$S_6=X\mu'\mu''$ *dell'*S_{3r+2}.

Si noti esplicitamente che tale $S_6=X\mu'\mu''$ contiene gli ∞^1 $S_5=Xt'\mu''$ rappresentanti gli ∞^1 pennelli di E_2 rispondenti agli ∞^1 E_1 della calotta rappresentata in detto S_6. Si ricordi che tali ∞^1 $S_5=Xt'\mu''$ appartengono alla congruenza $(S_5)_3$ dell'$S_8=\mu\mu'\mu''$ considerata nel n° 5, teorema III), in corrispondenza biunivoca con le ∞^3 terne punto-retta-piano (X,t,μ) appartenentisi, del piano μ di S_r.

Anche gli ∞^2 $S_6=X\mu'\mu''$ rispondenti alle ∞^2 calotte piane del piano μ, costituiscono nell'$S_8=\mu\mu'\mu''$ una congruenza, che indicheremo con $(S_6)_2$, composta con la congruenza $(S_5)_3$ sudetta.

Nel caso $r=3$ in corrispondenza agli ∞^3 piani μ dell'S_3 si avranno nell'$S_{11}=S_3S_3'S_3''$ ∞^3 $S_8=\mu\mu'\mu''$, costituenti una congruenza, che indicheremo con $(S_8)_3$, composta con la congruenza $(S_5)_6$ dell'S_{11}, già notata nella proposizione III_1) del n° 5. In ciascuno di tali ∞^3 $S_8=\mu\mu'\mu''$ si hanno ∞^2 $S_6=X\mu'\mu''$ (rispondenti alle ∞^2 calotte piane di tale piano μ). Nell'S_{11} si avrà perciò una congruenza di ∞^5 $S_6=X\mu'\mu''$, che indicheremo con $(S_6)_5$, e che risulterà composta con la congruenza $(S_5)_6$ di cui sopra.

Nel caso $r=4$ in corrispondenza agli ∞^6 piani μ di S_4 si avranno nell'$S_{14}=S_4S_4'S_4''$ ∞^6 $S_8=\mu\mu'\mu''$ costituenti una congruenza composta con la congruenza $(S_5)_9$ [che si ha per la proposizione III_2) del n° 5 per $r=4$]. In ciascuno di tali ∞^6 S_8 si hanno ∞^2 $S_6=X\mu'\mu''$ rispondenti alle calotte piane del piano μ che determina tale S_8, sicchè nell'S_{14} si avrà una congruenza di ∞^8 $S_6=X\mu'\mu''$, che indicheremo con $(S_6)_8$ e che risulterà composta con la congruenza $(S_5)_9$, costituita dagli ∞^9 S_5 rispondenti agli ∞^9 pennelli di E_2 dell'S_4. In generale si ha:

1) *Nell'*$S_{3r-2}=S_r\,S_r'S_r''$ *alle* ∞^{3r-4} *calotte piane di centro* X *e piano* μ *dell'*S_r *rispondono* ∞^{3r-4} $S_6=X\mu'\mu''$, *costituenti una congruenza* $(S_6)_{3r-4}$, *composta con la congruenza* $(S_5)_{3r-3}$, *di ordine* 1, *rispondenti agli* ∞^{3r-3} *pennelli di* E_2 *dell'*S_r.

Per $r>2$ *nell'*S_{3r+2} *si ha una congruenza, di ordine* 1, (S_8); *costituita dagli* $S_8=\mu\mu'\mu''$ *al variare del piano* μ *in* S_r, *composta con le due congruenze* $(S_5)_{3r-3}$ *ed* $(S_6)_{3r-4}$, *rispondenti alle calotte piane e ai pennelli di* E_2 *dell'*S_r.

10. **Nota.** Si noti esplicitamente che se la calotta piana di centro X del piano μ si fa variare fra le ∞^2 calotte piane di una superficie algebrica dell'S_3 complesso, l'$S_6=X\mu'\mu''$, nell'$S_{11}=S_3S_3'S_3''$, descrive una varietà algebrica V_8, di ordine

$$\eta=n+2m+\rho$$

se la superficie è di ordine n, classe ρ e con la generica sezione piana di classe m. Tale V_8 costituisce nell'S_{11} un modello proiettivo della data superficie, considerata completa, come insieme delle sue ∞^2 calotte piane, e dà la rappresentazione complessa della *superficie triduale* che si ottiene prolungando la superficie data nel campo triduale [2]); tale rappresentazione complessa è data dal sistema:

$$(1)\qquad \begin{cases} f(x_1, x_2, x_3, x_4) = 0 \\ \dfrac{\partial f}{\partial x_1} y_1 + \ldots \dfrac{\partial f}{\partial x_4} y_4 = 0 \\ \dfrac{\partial f}{\partial x_1} z_1 + \ldots \dfrac{\partial f}{\partial x_4} z_4 = 0 \end{cases}$$

che esprime la condizione a cui deve soddisfare una calotta piana [di centro $X(x_j)$, posta nel piano che congiunge X con i due punti $Y(y_j)$ e $Z(z_j)$, indipendenti da X, e posti nell'S_3 (x_j) dove è data la superficie rappresentata dalla prima equazione del sistema], risulti tangente alla detta superficie nel punto X, centro della calotta. Si noti che le equazioni parametriche della detta calotta piana sono date da:

$$(2)\qquad \eta_j = x_j + \rho y_j + \sigma z_j \qquad (j = 1, \ldots, 4)$$

con i due parametri non omogenei ρ e σ.

Tale proprietà si estende alla V_{r-1} di S_r di equazione $f(x_j)=0$, perchè sostituendo nella forma $f(x_j)$ alla x_j le η_j date dalle (2) con $j=1, .., r+1$, si ottiene un polinomio nelle due incognite ρ, σ, avente per termine noto la $f(x_j)$ e per coefficienti dei due termini lineari in ρ e σ le forme, nelle x_j, y_j, che si hanno nei primi membri della seconda e terza equazione del sistema (1). Si ha così una proprietà, relativa alle calotte piane, che estende le due proprietà dimostrate nei nn. 1 e 2 del § 2 della nota 1, relativa agli E_1 ed E_2 dell'S_r, in relazione ai sistemi (4) e (4_1).

Riassunto. — Facendo seguito alla Nota I [3]) s'introduce nell'S_{3r+2} una rappresentazione finita delle calotte piane dell'S_r complesso, con gli S_6 di una congruenza composta con gli S_5 della congruenza rispondente ai pennelli di E_2 dell'S_r, considerata nella Nota I.

Summary. — As a following to the Note I [3]) a finite representation of the plane calottes of the complex S_6 is introduced into the S_{3r+2}. Such a representation is obtained by the S_6 of a congruence given by the S_5 of the congruence answering to the beams of E_2 of the S_r, considered in the Note I.

---

[2]) N. Spampinato. *La varietà dell'S_{11} determinata da una superficie algebrica dellS_3 complesso.* (La Ricerca. Ist. Ed. del Mezzogiorno, 1955).

[3]) N. Spampinato. *Sulla rappresentazione finita di elementi differenziali dell'S_r complesso.* (Rend. dell'Acc. delle Scienze Fisiche e Matematiche. Serie 4, Vol. XXV, 1958).

In questa nota II si segue la numerazione della nota I.

L'instabilità flesso-torsionale al di là dei limiti elastici di una trave appoggiata agli estremi con un carico concentrato in un punto generico.

Nota del dott. ing. **Cesare Foti**, *presentata dal socio corr.* **Elio Giangreco**

(Adunanza del dì 7 marzo 1959)

Il continuo progredire ed affinarsi della ricerca scientifica nell'ambito della Scienza delle Costruzioni unito allo sviluppo tecnico che porta a studiare ed a calcolare strutture sempre più ardite ha fatto sì che il problema della instabilità dell'equilibrio, l'insidia maggiore delle costruzioni sottili, abbia abbandonato il campo della ricerca pura per entrare nel vivo della pratica costruttiva.

Il problema è in effetti particolarmente sentito poichè la verifica della instabilità sia flessionale di un'asta caricata di punta secondo Eulero che flesso-torsionale di una trave soggetta a carichi trasversali secondo Prandtl conduce a valori talmente elevati del carico critico da fare ritenere rilevante il grado di sicurezza della struttura in esame. In effetti i metodi di ricerca dei moltiplicatori critici, sia Euleriano che energetico, conducono a risultati validi solo nei limiti di applicabilità della legge di Hooke in quanto presuppongono che, cessando di agire i carichi, il materiale sia capace di restituire integralmente sotto forma di lavoro l'energia potenziale elastica accumulata nel passaggio dalla configurazione principale a quella secondaria di equilibrio. Ciò invece non accade quando alcune zone della trave sono plasticizzate poichè i sistemi di forze su cui si agisce non sono conservativi.

Volendo pertanto estendere a tali tipi di travi le formule valide in campo elastico occorre nei calcoli riferirsi solo alla parte ancora elastica trascurando il contributo alla resistenza della zona plasticizzata. Il problema viene quindi ricondotto alla determinazione del carico critico di una trave di sezione variabile.

Oggetto di questa Nota è lo studio della instabilità flesso-torsionale (svergolamento) al di là dei limiti elastici di una trave di sezione rettangolare appoggiata agli estremi con un carico concentrato in un punto generico. La determinazione dei carichi critici è stata effettuata avvalendosi delle note considerazioni che scaturiscono del teorema di Dirichlet e ciò per gli innegabili vantaggi di carattere analitico che il metodo energetico presenta rispetto a quello Euleriano.

Nei calcoli è stato fatto riferimento al classico diagramma σ-ε con un

primo lato inclinato dell'arctg E fino al punto di snervamento di coordinate $(\sigma_S, \varepsilon_S)$ ed il secondo tratto orizzontale ed indefinito.

a) Trattazione in campo elastico.

Assunta la deformata:

$$u = 0 \ ; \quad v = 0 ; \quad w = (w_0 + \beta_0 \, y) \cos \frac{\pi \, x}{2 \, l} \ ; \ \beta = \beta_0 \cos \frac{\pi \, x}{2 \, l}$$

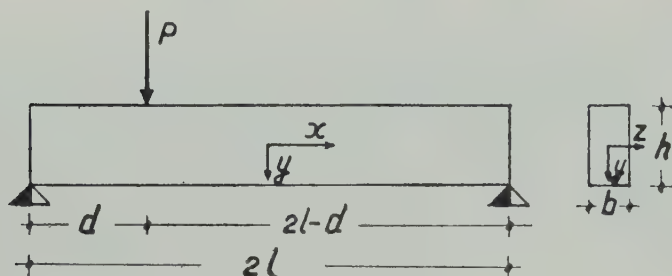



Fig. 1

che soddisfa evidentemente le condizioni ai limiti, l'espressione dell'energia potenziale elastica Φ sarà, qualora come al solito si ponga:

$$B = \frac{E}{12} \, b^3 \, h \, , \qquad C = \frac{G}{3} \, b^3 \, h :$$

$$\Phi = B \int_0^l \left(\frac{d^2 \, w}{dx^2} \right)^2 dx + C \int_0^l \left(\frac{d \, \beta}{d x} \right)^2 dx = \frac{B \, \pi^4}{32 \, l^3} \, w^2{}_0 + \frac{C \, \pi^2}{8 \, l} \, \beta_0{}^2$$

Posto $\dfrac{d}{l} = t$ avremo inoltre:

$$L_2 = \int_v \sigma_x \overset{(2)}{\varepsilon_x} dv + \int_v \tau_{xy} \overset{(2)}{\gamma_{xy}} dv = b \int_{-\frac{h}{2}}^{+\frac{h}{2}} \int_{-l}^{-l(1-t)} \sigma_{1x} \overset{(2)}{\varepsilon_x} \, dx \, dy +$$

$$+ \, b \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \int_{-l(1-t)}^{l} \sigma_{2x} \overset{(2)}{\varepsilon_x} \, dx \ dy + b \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \int_{-l}^{-l(1-t)} \tau_{1xy} \overset{(2)}{\gamma_{xy}} \, dx \, dy + b \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \int_{-l(1-t)}^{l} \tau_{2xy} \overset{(2)}{\gamma_{xy}} \, dx \ dy$$

con:

$$\overset{(2)}{\varepsilon_x} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 = \frac{\pi^2}{8 l^2} \left(w_0{}^2 + \beta_0{}^2 \, y^2 + 2 \, w_0 \, \beta_0 \, y \right) \operatorname{sen}^2 \frac{\pi x}{2 l}$$

$$\gamma_{xy}^{(2)} = \frac{\partial w}{\partial x}\frac{\partial w}{\partial y} = -\frac{\pi}{4l}\left(w_0\,\beta_0 + \beta_0^2\,y\right)\operatorname{sen}\frac{\pi x}{l}$$

È da rilevare che poichè le σ_x sono emisimmetriche e le τ_{xy} simmetriche rispetto all'asse delle z i termini da prendere in considerazione nell'espressione di $\varepsilon_x^{(2)}$ e $\gamma_{xy}^{(2)}$ devono essere rispettivamente di grado dispari e pari in y.

Avremo pertanto:

$$L_2 = \frac{\pi^2}{8\,l^2}\cdot 2w_0\,\beta_0\int_{-\frac{h}{2}}^{+\frac{h}{2}} b\sigma_{1x}\,y\,dy\int_{-l}^{-l(1-t)}\operatorname{sen}^2\frac{\pi x}{2l}\,dx +$$

$$+\frac{\pi^2}{8l^2}\,2\,w_0\,\beta_0\int_{-\frac{h}{2}}^{+\frac{h}{2}} b\,\sigma_{2x}\,y\,dy\int_{l(1-t)}^{l}\operatorname{sen}^2\frac{\pi x}{2l}\,dx +$$

$$-\frac{\pi}{4l}\,w_0\beta_0\int_{-\frac{h}{2}}^{+\frac{h}{2}} b\,\tau_{1xy}\,dy\int_{-l}^{-l(1-t)}\operatorname{sen}\frac{\pi x}{l}\,dx - \frac{\pi}{4l}\,w_0\,\beta_0\int_{-\frac{h}{2}}^{+\frac{h}{2}} b\,\tau_{2xy}\,dy\int_{-l(1-t)}^{l}\operatorname{sen}\frac{\pi x}{l}\,dx =$$

$$= \left\{\frac{\pi^2}{4l^2}\left[\int_{-l}^{-l(1-t)} M_1(x)\operatorname{sen}^2\frac{\pi x}{2l}\,dx + \int_{-l(1-t)}^{-l} M_2(x)\operatorname{sen}^2\frac{\pi x}{2l}\,dx\right] - \frac{\pi}{4l}\left[\int_{-l}^{-l(1-t)} T_1(x)\operatorname{sen}\frac{\pi x}{l}\,dx +\right.\right.$$

$$\left.\left.+\int_{-l(1-t)}^{l} T_2(x)\operatorname{sen}\frac{\pi x}{l}\,dx\right]\right\} w_0\,\beta_0$$

dove $M_1(x)$ e $T_1(x)$, $M_2(x)$ e $T_2(x)$ sono il momento e il taglio rispettivamente nelle sezioni a sinistra e a destra del carico. Nel nostro caso:

$$M_1(x) = P\,\frac{2-t}{2}\,(l+x) \quad ; \quad M_2(x) = P\,\frac{2-t}{2}(l+x) - P\,(l+x-d)$$

$$T_1(x) = P\,\frac{2-t}{2} \qquad ; \qquad T_2(x) = -\frac{P}{2}\,t$$

ed a sostituzioni effettuate:

$$L_2 = \frac{P}{8}\,w_0\,\beta_0\left[\,2\operatorname{sen}^2\frac{\pi}{2}\,t + \pi^2\,t\left(1-\frac{t}{2}\right)\right]$$

La variazione seconda dell'energia potenziale totale sarà pertanto:

$$\delta_2\,E = \Phi + L_2 = \frac{B\pi^4}{32l^3}\,w_0^2 + \frac{C\pi^2}{8l}\beta_0^2 + \frac{P}{8}\,w_0\,\beta_0\left[\,2\operatorname{sen}^2\frac{\pi}{2}\,t + \pi^2\,t\left(1-\frac{t}{2}\right)\right]$$

Imponendo che $\delta_2 E$ sia un minimo rispetto a tutti i possibili valori di w_o e β_o ed annullando il determinante dei coefficienti si ricava per P_{crit} la espressione:

$$\text{Pcrit} = \frac{2\,\pi^3}{4\,\text{sen}^2 \dfrac{\pi}{2}\, t + \pi^2 t\,(2-t)} \quad \frac{\sqrt{BC}}{l^2}$$

Per $t = 1$ si ha: $P_{crit} = \dfrac{2\pi^3}{4+\pi^3} \; \dfrac{\sqrt{BC}}{l^2}$

Per $t = 0$ e $t = 2$ si ha invece $P_{crit} = \infty$.

b) Trattazione in campo elasto-plastico.

Posto per semplicità il carico P nella forma:

$$P = \frac{k\,M_s}{l}\ ^{2)}$$

il momento nella sezione sotto il carico vale:

$$M = k\,M_s\,t\left(1 - \frac{t}{2}\right)$$

La plasticizzazione inizierà quando:

$$k\,M_s\,t\left(1 - \frac{t}{2}\right) = M_s \qquad \text{ossia per} \qquad k = \frac{2}{t\,(2-t)}$$

e la rottura per:

$$k\,M_s\,t\left(1 - \frac{t}{2}\right) = \frac{3}{2}\,M_s \qquad \text{ossia per} \qquad k = \frac{6}{2\,t\,(2-t)}$$

La legge di variazione del momento in una sezione a sinistra del carico è:

$$M_1\,(x) = k\,M_s\left(1 - \frac{t}{2}\right)\left(1 + \frac{x}{l}\right)$$

---

[2]) $M_s = \sigma_s \dfrac{b\,h^2}{6}$ rappresenta il momento corrispondente allo snervamento sui lembi estremi della sezione.

ed in una sezione immediatamente a destra:

$$M_2(x) = \frac{1}{2} \, k M_s t \left(1 - \frac{x}{l}\right)$$

Ponendo $M_1(x) = M_s$; $M_2(x) = M_s$ potremo calcolarci le ascisse x_1 e x_2 che individuano la zona plastica. Si ha:

$$x_1 = - l \left(1 - \frac{2}{k(2-t)}\right) \qquad ; \qquad x_2 = l\left(1 - \frac{2}{tk}\right)$$

La corrispondente altezza elastica nel tratto compreso fra l'ascisse x_1 ed il carico vale:

$$2\,\eta_1 = 2\sqrt{\frac{3}{\sigma_s b}\left(\frac{3}{2} M_s - M_1(x)\right)} = h\sqrt{3 - k\left(2-t\right)\left(1 + \frac{x}{l}\right)}$$

e per il tratto compreso fra il carico e l'ascissa x_2:

$$2\,\eta_2 = 2\sqrt{\frac{3}{\sigma_s b}\left(\frac{3}{2} M_s - M_2(x)\right)} = h\sqrt{3 - kt\left(1 - \frac{x}{l}\right)}$$

Le espressioni delle rigidezze flessionali e torsionali saranno quindi per il primo tratto:

$$B_1(x) = \frac{1}{12} E\, b^3\, 2\,\eta_1 = B\sqrt{3 - k\left(2-t\right)\left(1 + \frac{x}{l}\right)}$$

$$C_1(x) = \frac{1}{3} G\, b^3\, 2\,\eta_1 = C\sqrt{3 - k\left(2-t\right)\left(1 + \frac{x}{l}\right)}$$

e per il secondo tratto:

$$B_2(x) = \frac{1}{12} E\, b^3\, 2\,\eta_2 = B\sqrt{3 - k\,t\left(1 - \frac{x}{l}\right)}$$

$$C_2(x) = \frac{1}{3} G b^3\, 2\,\eta_2 = C\sqrt{3 - k\,t\left(1 - \frac{x}{l}\right)}$$

dove B e C sono rispettivamente le rigidezze flessionali e torsionali per la trave di altezza h. Avremo allora:

$$\Phi = \frac{B}{2}\int_{-l}^{x_1}\left(\frac{d^2w}{dx^2}\right)^2 dx + \frac{1}{2}\int_{x_1}^{-l(1-t)} B_1(x)\left(\frac{d^2w}{dx^2}\right)^2 dx + \frac{1}{2}\int_{-l(1-t)}^{x_2} B_2(x)\left(\frac{d^2w}{dx^2}\right)^2 dx +$$

$$+\frac{B}{2}\int_{x_2}^{l}\left(\frac{d^2w}{dx^2}\right)^2 dx+\frac{C}{2}\int_{-l}^{x_1}\left(\frac{d\beta}{dx}\right)^2 dx+\frac{1}{2}\int_{x_1}^{-l(1-t)} C_1(x)\left(\frac{d\beta}{dx}\right)^2 dx+$$

$$+\frac{1}{2}\int_{-l(1-t)}^{x_2} C_2(x)\left(\frac{d\beta}{dx}\right)^2 dx+\frac{C}{2}\int_{-l(1-t)}^{l}\left(\frac{d\beta}{dx}\right)^2 dx=\frac{B\,\pi^4}{32\,l^4}\,w^2{}_0\left[\int_{-l}^{x_1}\cos^2\frac{\pi x}{2l}\,dx+\right.$$

$$+\int_{x_1}^{-l(1-t)}\sqrt{3-k\left(2-t\right)\left(1+\frac{x}{l}\right)}\cos^2\frac{\pi x}{2l}\,dx+\int_{-l(1-t)}^{x_2}\sqrt{3-kt\left(1-\frac{x}{l}\right)}\cos^2\frac{\pi x}{2l}\,dx+$$

$$\left.+\int_{x_2}^{l}\cos^2\frac{\pi x}{2l}\,dx\right]+\frac{C\pi^2}{8l^2}\,\beta^2{}_0\left[\int_{-l}^{x_1}\operatorname{sen}^2\frac{\pi x}{2l}\,dx+\right.$$

$$+\int_{x_1}^{-l(1-t)}\sqrt{3-k\left(2-t\right)\left(1+\frac{x}{l}\right)}\operatorname{sen}^2\frac{\pi x}{2l}\,dx+$$

$$\left.+\int_{-l(1-t)}^{x_2}\sqrt{3-kt\left(1-\frac{x}{l}\right)}\operatorname{sen}^2\frac{\pi x}{2l}\,dx+\int_{x_2}^{l}\operatorname{sen}^2\frac{\pi x}{2l}\,dx\right]$$

Ad integrazioni effettuate ponendo:

$$F_1(k,t)=\frac{2}{3\,k\,t\,(2-t)}\left[1-\left(\sqrt{3-kt\,(2-t)}\right)^3\right]+\frac{1}{tk}+\frac{1}{k\,(2-t)}+$$
$$+\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{k}{2}\left(2-t\right)}\left[\operatorname{sen}\frac{3\,\pi}{k\,(2-t)}\left(Cu_2-Cu_1\right)-\cos\frac{3\pi}{k\,(2-t)}\left(\rho u_2-\rho u_1\right)\right]+$$
$$+\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{k\,t}{2}}\left[\cos\frac{3\,\pi}{kt}\left(\rho u_2'-\rho u_1'\right)-\operatorname{sen}\frac{3\pi}{kt}\left(Cu_2'\,Cu'_1\right)\right]$$

$$F_2(k,t)=\frac{2}{3\,kt\,(2-t)}\left[1-\left(\sqrt{3-kt\,(2-t)}\right)^3\right]+\frac{1}{tk}+\frac{1}{k(2-t)}-$$
$$-\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{k}{2}\left(2-t\right)}\left[\operatorname{sen}\frac{3\pi}{k\,(2-t)}\left(Cu_2-Cu_1\right)-\cos\frac{3\,\pi}{k\,(2-t)}\left(\rho u_2-\rho u_1\right)\right]-$$

$$-\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{kt}{2}}\left[\cos\frac{3\pi}{kt}\left(\rho u_2' - \rho u_1'\right) - \operatorname{sen}\frac{3\pi}{kt}\left(Cu_2' - Cu_1'\right)\right]$$

$$\text{con} \quad \rho(u) = \int \operatorname{sen}\frac{\pi u^2}{2}\,du\ , \quad C(u) = \int \cos\frac{\pi u^2}{2}\,du$$

$$u_2 = \sqrt{\frac{6}{k(2-t)} - 2t}\ ;\quad u_1 = \sqrt{\frac{2}{k(2-t)}}\ ;\quad u_2' = \sqrt{\frac{2}{kt}}\ ;\quad u_1' = \sqrt{\frac{6}{kt} + 2t - 4}$$

si ha:

$$\Phi = \frac{B\pi^4}{32\,l^3}\,F_1(k,t)\,w_0^2 + \frac{C\pi^2}{8\,l}\,F_2(k,t)\,\beta_0^2$$

Avremo inoltre:

$$L_2 = \left\{\frac{\pi^2}{4l^2}\left[\int_{l-}^{-l(1-t)} M_1(x)\operatorname{sen}^2\frac{\pi x}{2l}\,dx + \int_{-l(1-t)}^{l} M_2(x)\operatorname{sen}^2\frac{\pi x}{2l}\,dx\right] -\right.$$

$$\left. - \frac{\pi}{4l}\left[\int_{-l}^{-l(1-t)} T_1(x)\operatorname{sen}\frac{\pi x}{l}\,dx + \int_{-l(1-t)}^{l} T_2(x)\operatorname{sen}\frac{\pi x}{l}\,dx\right]\right\} =$$

$$= \frac{P}{8}\,w_0\,\beta_0\left[2\operatorname{sen}^2\frac{\pi t}{2} + \pi^2 t\left(1 - \frac{t}{2}\right)\right] \quad ^{3)}$$

In definitiva avremo:

$$\delta_2 E = \frac{B\pi^4}{32l^3}\,F_1(k,t)\,w_0^2 + \frac{C\pi^2}{8l}\,F_2(k,t)\beta_0^2 + \frac{P}{8}\,w_0\beta_0\left[2\operatorname{sen}^2\frac{\pi t}{2} + \pi^2 t\left(1 - \frac{t}{2}\right)\right]$$

da cui imponendo le condizioni di minimo, si ottiene

$$P_{crit} = \frac{2\,\pi^2}{4\operatorname{sen}^2\frac{\pi t}{2} + \pi^2 t\,(2-t)}\ \varphi(k,t)\,\frac{\sqrt{Bc}}{l^2}$$

---

[3]) L'espressione del lavoro L_2 è la stessa trovata in campo elastico poichè la plasticizzazione, pur variando la distribuzione delle tensioni lungo la trave, lascia inalterate, almeno per sistemi isostatici, le caratteristiche esterne della sollecitazione (Vedi E. Giangreco - C. Foti. « Sui ritorni elastici in strutture monodimensionali perfettamente elasto-plastiche ». Giornale del Genio Civile, 1958).

avendo posto:

$$\varphi\ (k,t) = \sqrt{F_1\ (k,t)\ F_2\ (k,t)}$$

In campo elastico ossia per $k \leqslant \dfrac{2}{t(2-t)}$ si ha $\varphi(k, t) = 1$ e si ritrova la formula già in precedenza calcolata supponendo la trave interamente elastica.

Sostituendo a P il valore:

$$P = \frac{k\,M_s}{l}$$

ed indicando con χ il prodotto fra la rigidezza flesso-torsionale $\gamma = \dfrac{lh}{b^2}$ ed il termine $\dfrac{\sigma_s}{\sqrt{EG}}$ che tiene conto delle caratteristiche elastiche della trave si ha:

$$\chi k = \frac{2\pi^3}{4\mathrm{sen}^2\,\dfrac{\pi t}{2} + \pi^2\,t(2-t)}\ \varphi\ (k,t) \qquad (1)$$

In campo elastico abbiamo invece:

$$\chi k = \frac{2\pi^3}{4\ \mathrm{sen}^2\ \dfrac{\pi t}{2}\pi^2 t + (2-t)}$$

e la legge che lega χ a k è una iperbole equilatera.

Per $t = 1$ si ha:

$$\eta_1(x) = \eta_2(x) = \sqrt{3 - k\left(1 - \frac{x}{l}\right)}$$

$$F_1\ (k) = + \frac{2}{\pi}\sqrt{\frac{k}{2}}\left[\cos\frac{3\pi}{k}\,(\rho u_2 - \rho u_1) - \mathrm{sen}\,\frac{3\pi}{k}\,(Cu_2 - Cu_1)\right] +$$

$$+ \frac{2}{k} + \frac{2}{3k}\ (1 - \sqrt{(3-k)^3}\ )$$

$$F_2\ (k) = \frac{2}{k} + \frac{2}{3k}\left(1 - \sqrt{(3-k)^3}\right) - \frac{2}{\pi}\sqrt{\frac{k}{2}}\left[\cos\frac{3\pi}{k}(\rho u_2 - \rho u_1) -\right.$$

$$\left. - \mathrm{sen}\ \frac{3\pi}{k}\ (Cu_2 - Cu_1)\right]$$

Con $u_2 = \sqrt{\dfrac{2}{k}} \qquad u_1 = \sqrt{\dfrac{6}{k} - 2}$

Ponendo $\varphi(k) = \sqrt{F_1(k) F_2(k)}$ la (1) diventa:

$$\chi k = \frac{2\pi^3}{\pi^2 + 4} \varphi(k) \qquad (2)$$

Per evitare le notevoli difficoltà matematiche che si incontrano per esplicitare k si è tabellata per diversi valori di k la funzione $\varphi(k)$ e tramite la (2) si è calcolato il termine

$$\chi = \frac{\sigma_*}{\sqrt{EG}} \frac{lh}{b^2}$$

Si è potuto costruire un grafico che in funzione delle caratteristiche geometriche ed elastiche della trave ci permette di risalire al carico critico.

Osserviamo che se avessimo dato ad η una legge di variazione lineare si sarebbe avuto:

$$\eta = \frac{h}{2}\left[1 - \left(1 - \sqrt{3-k}\right)\left(1 - \frac{x}{l\left(1 - \frac{2}{k}\right)}\right)\right]$$

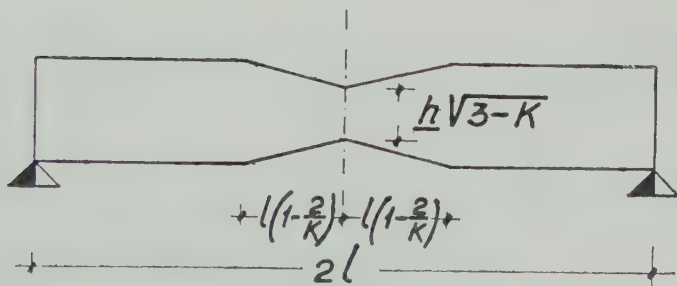



Fig. 2.

e le rigidezze flessionali e torsionali avrebbero assunto il valore:

$$B(x) = B - B\left(1 - \sqrt{3-k}\right)\left(1 - \frac{x}{l\left(1 - \frac{2}{k}\right)}\right)$$

$$C(x) = C - C\left(1 - \sqrt{3-k}\right)\left(1 - \frac{x}{l\left(1 - \frac{2}{k}\right)}\right)$$

L'energia potenziale elastica assume pertanto il valore:

$$\Phi = \frac{B\pi^4}{32l^3} w_0^2 + \frac{C\pi^2}{8l} \beta_0^2 - B\left(1 - \sqrt{3-k}\right)\int_0^{l\left(1-\frac{2}{k}\right)} \frac{\pi^4}{16l^4} w_0^2 \cos^2\frac{\pi x}{2l}$$

$$\left(1 - \frac{x}{l\left(1-\frac{2}{k}\right)}\right) dx - C\left(1-\sqrt{3-k}\right)\frac{\pi^2}{4l^2}\beta_0^2\int_0^{l\left(1-\frac{2}{k}\right)}\left[1 - \frac{x}{l\left(1-\frac{2}{k}\right)}\right]\text{sen}^2\frac{\pi x}{2l}\,dx =$$

$$= \frac{B\pi^4}{32l^3} F_1'(k)\, w_0^2 + \frac{C\pi^2}{8l} F'_2(k)\, \beta_0^2 \,,$$

dove:

$$F'_1(k) = 1 - \left(1 - \sqrt{3-k}\right)\left[\frac{1}{2}\left(1-\frac{2}{k}\right) + \frac{2\cos^2\frac{\pi}{k}}{\pi^2\left(1-\frac{2}{k}\right)}\right]$$

$$F'_2(k) = 1 - \left(1 - \sqrt{3-k}\right)\left[\frac{1}{2}\left(1-\frac{2}{k}\right) - \frac{2\cos^2\frac{\pi}{k}}{\pi^2\left(1-\frac{2}{k}\right)}\right]$$

La (2) diventa allora:

$$\chi k = \frac{2\pi^3}{\pi^2+4}\varphi'(k) \qquad (2')$$

avendo posto:

$$\varphi'(k) = \sqrt{F'_1(k)\ F'_2(k)}$$

Nella tabella che segue in funzione di k sono tabellati $\varphi(k)$ e $\varphi'(k)$ nonchè le quantità χ e χ' calcolate tramite la (2) e la (2'). La quasi completa coincidenza delle funzioni $\varphi(k)$ e $\varphi'(k)$ [4]) giustifica l'adozione nei calcoli di

---

[4]) L'errore massimo che si verifica ammettendo una legge di variazione lineare dell'altezza elastica η è dello 0,48%. Solo in fase di rottura per k=3 l'errore percentuale è del 6,29%.

una legge di variazione lineare dell'altezza elastica con notevole vantaggio di carattere analitico.

k	$\varphi(k)$	$\varphi'(k)$	χ	χ'
2,000	1,0000	1,0000	2,2337	2,2337
2,087	0,9995	0,9991	2,1395	2,1386
2,182	0,9957	0,9960	2,0385	2,0390
2,286	0,9915	0,9903	1,9376	1,9353
2,400	0,9814	0,9811	1,8268	1,8259
2,526	0,9681	0,9670	1,7119	1,7102
2,667	0,9515	0,9467	1,5936	1,5855
2,824	0,9240	0,9211	1,4613	1,4569
3,000	0,8827	0,8198	1,3143	1,2205

Fig. 3.

φ(K); φ'(K)
1,00
0,99
0,98
0,97
0,96
0,95
0,94
0,93
0,92
0,91
0,90
0,89
0,88
0,87
0,86
0,85
0,84
0,83
0,82
0,81
φ'(K)
φ(K)
K
2,00 2,10 2,20 2,30 2,40 2,50 2,60 2,70 2,80 2,90 3,00 3,10 3,20 3,30 3,40

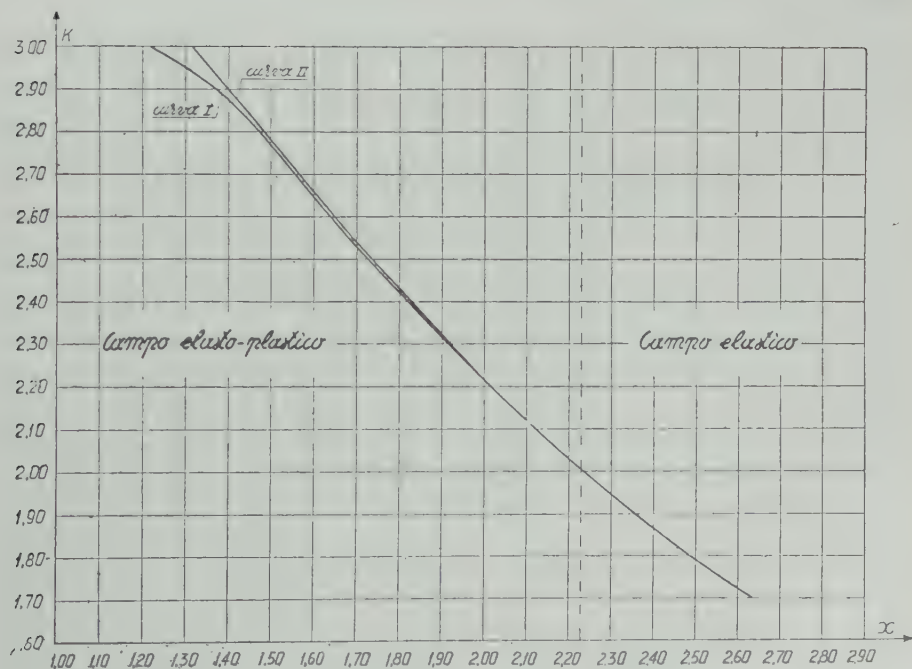
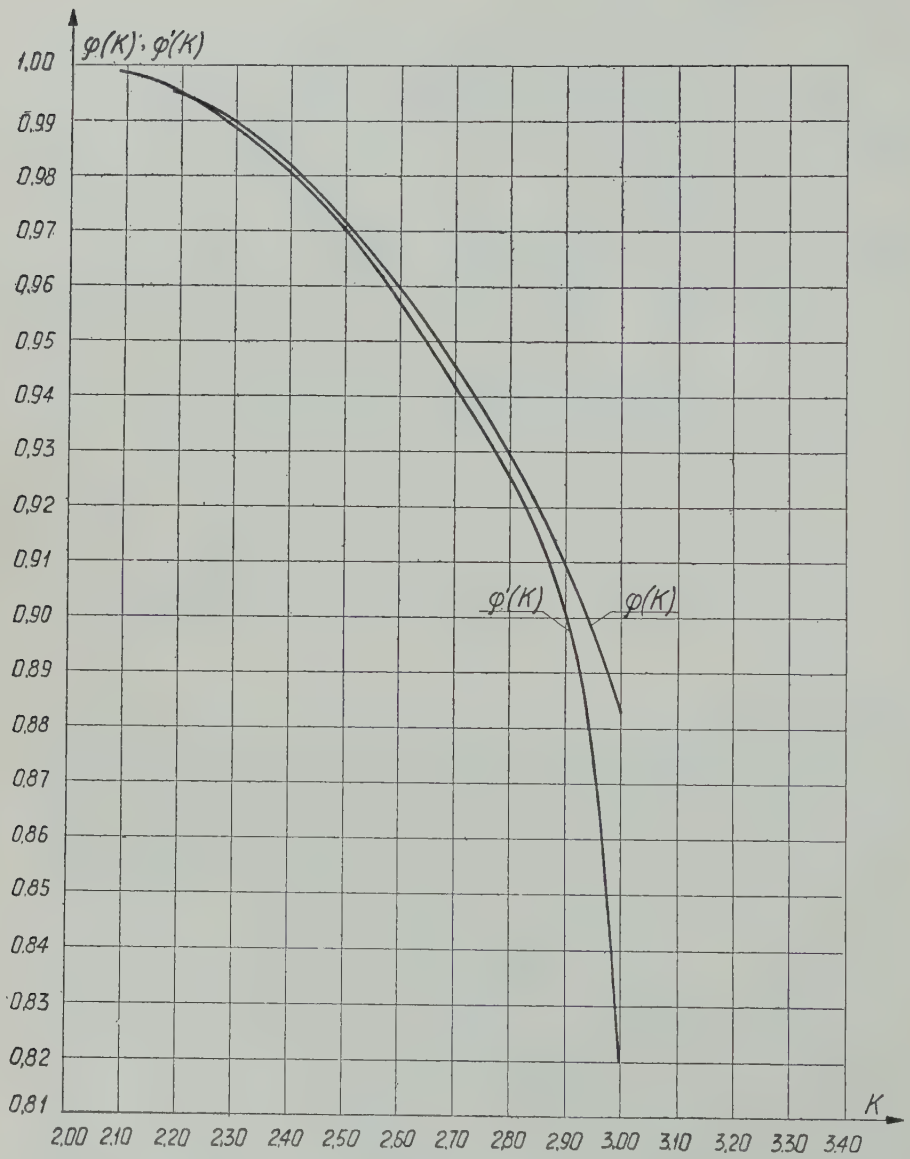



Fig. 4.

Riassunto. — Messa in rilievo l'importanza dell'instabilità nella odierna tecnica costruttiva, si ricercano i moltiplicatori critici al di là dei limiti elastici per una trave appoggiata agli estremi con un carico concentrato in un punto generico. Si mette inoltre in evidenza, accanto ai grandi vantaggi di carattere analitico, la notevole approssimazione che si ottiene ammettendo una legge di variazione lineare dell'altezza elastica η.

Summary. — In view of the importance of the instability of to-day's building technique, critical multipliers are sought beyond the elastic limits for a beam resting on its end with a weight concentrated in one determined point. Further, besides the great advantages of an analytical character, is evidenced the notable approximation that is obtained by applying a law of linear variation of the elastic height η.

BIBLIOGRAFIA

A. Galli. *Scienza delle Costruzioni*, Vol. III. Edizioni Pellerano e Del Gaudio, Napoli.

E. Giangreco. *Una ricerca teorico-sperimentale sullo svergolamento delle travi alte in regime elasto-plastico*. Giornale del Genio Civile, Gennaio 1958.

E. Giangreco. *Equilibri instabili in presenza di carichi eccentrici*. Annali Fac. Ingegn. Bari, 1953.

E. Giangreco e C. Foti. *Sui ritorni elastici in strutture monodimensionali perfettamente elasto-plastiche*. Giornale del Genio Civile, 1958.

Sui due ordini completi di una superficie dell' S_3 come ente bidimensionale di calotte piane e tridimensionale di E_1.

Nota del socio ordinario **Nicolò Spampinato**

(Adunanza del dì 4 aprile 1959)

1. Consideriamo una superficie algebrica dell'S_3 complesso, s^n, di ordine n, irriducibile, di classe μ e con la generica sezione piana c^n di classe m.

Considerata la superficie s^n come insieme delle sue ∞^2 *calotte piane,* e quindi come ente *bidimensionale* costituito da ∞^2 *coppie punto-piano tangente,* ovvero come *superficie completa,* dell'ente algebrico ∞^2 rappresentato da tale superficie si ha un modello proiettivo, nell'S_{11} complesso, costituito da ∞^2 S_6 generatori determinati dalle ∞^2 coppie punto-piano tangente della superficie completa, e formanti nell'S_{11} una varietà algebrica, ad otto dimensioni, V_8 di ordine η, dipendente dai tre caratteri n, m, μ della data superficie s^n, e precisamente è:

$$\eta = n + 2\,m + \mu. \tag{1}$$

Si osservi ora che la data superficie s^n determina pure un ente *tridimensionale,* quando si considerino le ∞^3 *coppie punto-retta tangente,* e quindi come insieme dei suoi ∞^3 E_1 (anzichè come insieme delle sue ∞^2 calotte piane). Di tale ente tridimensionale si ha pure un modello proiettivo, nell'S_{11} complesso, costituito da ∞^3 S_4 generatori determinati dalle ∞^3 coppie punto-retta tangente della superficie completa, e formanti nell'S_{11} una varietà, a sette dimensioni, W_7 di ordine ρ dipendente pure dai tre caratteri n, m, μ della superficie s, e precisamente è: [1])

$$\rho = 3n + m\,(7 - 2\,n) + 2\,\mu. \tag{2}$$

I due interi η e ρ danno, pertanto, due caratteri della superficie completa s^n, considerata, rispettivamente, come ente bidimensionale o tridimensionale, in relazione ai *due tipi di elementi differenziali*: *calotta piana* ed E_1

---

[1]) N. Spampinato. *Rappresentazione in* S_{11} *delle reti di sezioni piane di una superficie algebrica e delle relative jacobiane.* « Rend. dell'Accademia della Scienze Fisiche e Matematiche della Società Nazionale di Scienze, Lettere ed Arti in Napoli », Serie 4, Vol. XXIV, 1957.

di cui può considerarsi costituita la superficie *completa*. Per tale origine i due caratteri η e ρ li chiameremo, rispettivamente, *primo* e *secondo* ordine completo della superficie s^n data.

2. Considerato dato l'ordine n, della s^n, per ogni possibile coppia di valori m e μ della classe m della sezione piana e della classe μ della superficie si ha una corrispondente coppia di valori η e ρ del primo e secondo carattere completo. È bene notare esplicitamente che, viceversa in corrispondenza ad una coppia di valori η e ρ dati dalle formole (1) e (2), risponde una determinata coppia di valori m e μ. A tale fine si osservi che le relazioni (1) e (2) forniscono il seguente sistema, a due incognite m ed μ, lineare:

$$2m + \mu = \eta - n \tag{1'}$$

$$(7 - 2n)\, m + 2\mu = \rho - 3n, \tag{2'}$$

col determinante dei coefficienti di m e μ dato da:

$$\mathrm{D} = \begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 7 - 2n & 2 \end{vmatrix} = 4 + 2n - 7 = 2n - 3 \tag{3}$$

e quindi non nullo per n intero. Risolvendo il sistema delle due equazioni (1′) e (2′) si hanno le formole:

$$m = \frac{2\eta - \rho + n}{2n - 3} \tag{3}$$

$$\mu = \frac{2\rho - 6n - (\eta - n)(7 - 2n)}{2n - 3} \tag{4}$$

Si ha pertanto:

I) *La classe* m *della generica sezione piana e la classe* μ *di una data superficie algebrica irriducibile* s^n *dell'*S_3 *complesso sono determinate dai due ordini completi* η *e* ρ *della* s^n [*come ente bidimensionale e tridimensionale, insieme di calotte piane o di* E_1] *dalle formole* (3) *e* (4).

2. Nel caso che la data superficie s^n dell'S_3 complesso sia priva di punti multipli si hanno, in particolare, per il primo ordine completo η ed il secondo ordine completo ρ i valori:

$$\eta = n^3 \tag{5}$$

$$\rho = 5n^2 - 2n \tag{6}$$

che si ricavano dalle (1) e (2) per

$$m = n\,(n-1) \tag{7}$$

$$\mu = n\,(n-1)^2 \tag{8}$$

3. Nel caso che la data superficie s^n sia priva di curve multiple, e quindi dotata al più di un numero finito di punti multipli (ordinari o straordinari), per la classe m della generica sezione piana c^n si ha la formola (7) e quindi dalle formole (1) e (2) si ricavano, in particolare, le seguenti due formole che dànno i due ordini completi η e ρ della data superficie s^n in funzione della classe μ:

$$\eta = n\,(2n-1) + \mu \tag{9}$$

$$\rho = n\,(9n - 2n^2 - 4) + 2\mu\,. \tag{10}$$

Si ha pertanto:

II) *Le formole* (1) *e* (2) *per il calcolo del primo e secondo ordine completo della superficie* s^n *irriducibile si particolarizzano nelle formole* (9) *e* (10) *nel caso che la superficie sia priva di curve multiple, e nelle formole* (5) *e* (6) *nel caso che la superficie sia priva di punti multipli.*

4. È bene notare esplicitamente la relazione che lega i due ordini completi η e ρ nel caso particolare che la data superficie s^n sia priva di curve multiple, relazione che si ricava dalle formole (9) e (10) relative a tal caso, eliminando il carattere μ che interviene in etrambe le formole. Si ha precisamente la relazione:

$$2\eta - \rho = n\,(2n^2 - 5n + 2)\,. \tag{11}$$

Si ha pertanto:

III) *Il primo ordine completo* η *ed il secondo ordine completo* ρ *di una superficie* s^n *irriducibile, priva di curve multiple, sono legati all'ordine* n *della superficie dalla relazione* (11).

Nota. La proposizione III) mette in evidenza la necessità di dover considerare, oltre al primo ordine completo η, anche il secondo ordine completo ρ per le superficie dotate di curve multiple, perchè in tal caso non si ha una relazione fissa fra tali due caratteri della superficie. A riguardo è bene notare che considerando la superficie come ente tridimensionale costituito dai suoi ∞^3 elementi differenziali E_1, (*ente da cui dipende il carattere* ρ) la presenza di una curva multipla nella superficie porta alla riducibilità di tale ente tridimensionale, dato che gli E_1 della superficie aventi per origine gli ∞^1 punti multipli di una curva multipla della superficie sono ∞^3, e quindi ren-

dono riducibile la superficie come ente tridimensionale, ciò che non si verifica se la superficie è dotata al più di un numero finito di punti multipli, dato che gli E_1 della superficie aventi per origine un numero finito di punti multipli sono ∞^2, e portano alla riducibilità della superficie completa *solo come ente bidimensionale insieme degli* ∞^2 *elementi differenziali calotte piane,* dato che ogni punto multiplo della superficie è origine di ∞^2 calotte piane della superficie stessa [e a tale ente bidimensionale è legato il primo ordine completo η, ma non il secondo ordine completo ρ].

RIASSUNTO. — Si determinano le formule per il calcolo della classe della generica sezione piana, e la classe, di una data superficie algebrica dell'S_3 di ordine n, in funzione dei due ordini completi della superficie, come ente bidimensionale di ∞^2 calotte piane e tridimensionale di ∞^2 E_1.

SUMMARY. — Formulas are determined to achieve the calculation of the class of the generic plane section and the class of a given algebraic surface of the S_3 of order n, as a function of two complete orders of the surface, and as a bidimensional being of ∞^2 plane calottes and a tridimensional being of ∞^2 E_1.

Sulla natura zeolitica del tufo « lionato » - Nota II.

Risultati dell' esame di altri campioni provenienti dalla regione vulcanica dei Colli Albani.

Nota del prof. **Riccardo Sersale**, *presentata dal socio* **G. Malquori**

(Adunanza del dì 4 aprile 1959)

In una nota precedente, pubblicata in questo Rendiconto [1]), è stata posta in evidenza la natura zeolitica del tufo « lionato » della regione vulcanica dei Colli Albani ed è stata altresì avanzata l'ipotesi che fra il detto tufo e quello giallo napoletano, sussistano strette analogie per quel che concerne la loro genesi.

Abbiamo creduto utile di rafforzare le deduzioni più sopra indicate, mediante l'estensione delle indagini ad un numero maggiore di campioni di tufo « lionato » provenienti da diverse località della campagna romana.

I campioni che hanno costituito oggetto delle nostre ricerche sono stati in parte reperiti sul posto dal prof. A. Scherillo, in parte provengono da un campionamento eseguito, su nostra richiesta, dalla Società Geomineraria Nazionale, con sede in Roma.

Ci è gradito porgere ad entrambi i più vivi ringraziamenti.

I materiali esaminati, qui sotto elencati, vengono corredati dalle notizie necessarie a rendere agevole la individuazione della località di provenienza sulla carta geologica 1 : 100.000 della Regione vulcanica dei Colli Albani, rilevata a cura del Centro di Mineralogia e Petrografia del C.N.R. (Roma, 1957), e sono contraddistinti da un numero in parentesi che servirà ad identificare il campione e seguire nel corso dell'esposizione le indagini cui è stato sottoposto.

(1) Campione prelevato	in località: cava Quarti dell'Olmo; via Prenestina (km. 10,500 circa).
(2) » »	in località: « Torre »; via Collatina (km. 10 circa).
(3) (4) Campioni prelevati	in località: cava Iafrate; via Ardeatina.

---

[1]) Sersale R. *Sulla natura zeolitica del tufo cosiddetto « lionato » della regione vulcanica dei Colli Albani.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 110-116. Napoli, 1959.

(5) (6) (7) Campioni prelevati in cava antistante il piazzale con distributore benzina Shell, via Casilina, tra Labico e Valmontone.

Le indagini a cui i detti campioni sono stati sottoposti, comprendono gli esami: ottico e roentgenografico; le analisi termiche: differenziale e ponderale; l'analisi chimica; la valutazione della capacità di scambio basico.

Di tali indagini diamo conto qui di seguito.

Esame ottico. — Per ciascuno dei campioni elencati è stata eseguita l'indagine ottica in sezione sottile; la documentazione fotografica originale è riportata nelle tavole I e II.

Si è rilevato che il predetto materiale, litoide, risulta di un impasto di ceneri, di scorie il più spesso tondeggianti, e di frammenti di rocce precedenti. Le cavità della roccia sono spesso tappezzate di cristalli costituiti prevalentemente da minerali zeolitici, individuati successivamente in: cabasite e phillipsite a mezzo dell'esame roentgenografico.

Le zeoliti si trovano presenti altresì in venule ed in nidi, specie nei forellini e nelle cellette delle scorie. Chiaramente riconoscibile il pirosseno, quasi sempre verde intenso, e la mica.

Le scorie sono assai scarse, ed il più spesso di forma allungata. Il plagioclasio è anch'esso piuttosto scarso; abbondanti, invece, gli inclusi neri leucititici e, più raramente, quelli di roccia calcarea.

Qualche volta la calcite è di origine secondaria. Ben riconoscibili in qualche campione gli scheletri cristallini di leucite e riscontrabile, raramente, un pigmento verde, diffuso, la cui caratterizzazione costituisce ancora argomento di studio.

La sostanza cementante interstiziale, rossastra, appare isotropa, ma è da considerarsi anch'essa di natura zeolitica, come è rilevabile dagli spettrogrammi di raggi X e come è stato da noi dimostrato, sempre per via roentgenografica, anche per altri tufi vulcanici nei quali non esistono — come per i campioni in esame — cristalli evidenti di zeoliti [2]).

Esame roentgenografico. — L'esame roentgenografico è stato eseguito su polvere ricavata dalla massa di fondo dei tufi in istudio, dopo allontanamento, quanto più accurato possibile, dei differenti inclusi che essa racchiude e cementa. Come è rilevabile dai fotogrammi riportati in tav. III A, i campioni (1) e (4) permettono di individuare nella cabasite il costituente zeo-

---

[2]) SCHERILLO A. *Petrografia chimica dei tufi flegrei. II. Tufo giallo, mappamonte, pozzolana.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXII, pp. 345-370. Napoli, 1955.

— SERSALE R. *Analogie costituzionali fra il « trass » renano ed il tufo giallo napoletano.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 117-125. Napoli, 1959.

litico fondamentale della loro massa di fondo, in accordo con quanto riportato nella nota precedente [3]).

I campioni: (2), (3), (5), (6) e (7) hanno mostrato che il costituente zeolitico fondamentale della loro massa cementante è invece la philiipsite [4]) (cfr. tav. III B e tab. 1), anch'essa una zeolite contenente notevoli quantità di calcio.

TABELLA 1.

Phillipsite (Monte Somma)		tufo «lionato» n. (6)	
Intensità	d in Å	Intensità	d in Å
md	8,16	md	8,10
f	7,23	f	7,20
m	5,41	m	5,39
mf	4,98	m	4,97
md	4,32	d	4,31
f	4,14	m	4,10
ff	3,20	ff	3,19
m	2,93	m	2,92
md	2,75	d	2,74
mf	2,70	d	2,69
mf	1,96	d	1,95
dl	1,77	d	1,76
d	1,72	d	1,71

ff = fortissima; f = forte; m = media; mf = media forte; md = media debole; d = debole; dl = debole larga.

---

[3]) Sersale R. *L. c.* a nota [1]).

[4]) Fornaseri M. *Ricerche petrografiche sul vulcano Laziale. La zona Osa-Saponara-Valle di Castiglione.* Period. Miner. XVI, pp. 141-198. Roma, (1947).

— Tavasci B. *Struttura della pozzolana di Segni.* Il cemento. II, n. 2, pag. 27. Milano, (1946).

Riteniamo utile riportare in tab. 2 le analisi chimiche — che togliamo dalla letteratura — delle seguenti zeoliti: cabasite, gismondina e phillipsite, onde far risultare le analogie costituzionali che esse presentano.

TABELLA 2.

	Cabasite di Rubendörfel, pressso Leitmeritz (Boemia) *) an. Sersale	Gismondina di Capo di Bove (Roma) **) an. Kobell	Phillipsite del Monte Somma (Napoli) ***) an. Zambonini
SiO_2	47,04	42,72	46,10
Al_2O_3	19,90	25,77	23,40
CaO	10,70	7,60	6,50
K_2O	1,03	6,80	7,91
Na_2O	0,95	—	1,48
H_2C+	20,28	17,66	14,30
	99,90	100,55	99,69
$(R_1^{\cdot\cdot}\ R_2^{\cdot})\ O/Al_2O_3$	1,11	0,82	0,97

*) SERSALE R. *Sulla natura zeolitica del tufo cosiddetto « lionato »* ecc. L. c.
**) RAMMELSBERG C. F. *Handbuch der Mineralchemie.* I, p. 627. Lipsia, 1875.
***) ZAMBONINI F. *Mineralogia Vesuviana.* II ediz. p. 454. Napoli, 1935.

Si è detto: costituente zeolitico fondamentale in quanto si ha ragione di ritenere che: cabasite e phillipsite, siano entrambi presenti in quantità variabile nei tufi in istudio.

Infatti, partendo da uno dei tufi « lionati » la cui massa di fondo, sottoposta ad indagine roentgenografica, denunzia più chiaramente la presenza delle righe fondamentali dello spettro della phillipsite (campione n. 7) e sottoponendo il tout-venant a trattamento di levigazione nell'intento di separare il più fine, è stato possibile fare la seguente constatazione: lo spettrogramma di raggi X della frazione più fine, separabile per levigazione, risulta assai simile a quello della cabasite (cfr. tav. IV C).

Analisi termica differenziale. — L'analisi termica differenziale, per la quale ha servito un'attrezzatura Le Chatelier-Saladin da tempo installata pres-

so questo Istituto, è stata eseguita sul tout-venant passante al setaccio da 2200 maglie/cmq, ricavato per macinazione dei differenti campioni.

Si è posta cura nell'adoperare il medesimo peso di materiale, costipato allo stesso modo, per ogni singola esperienza. La velocità di salita della temperatura del forno è stata regolata intorno ai 10 gradi al minuto.

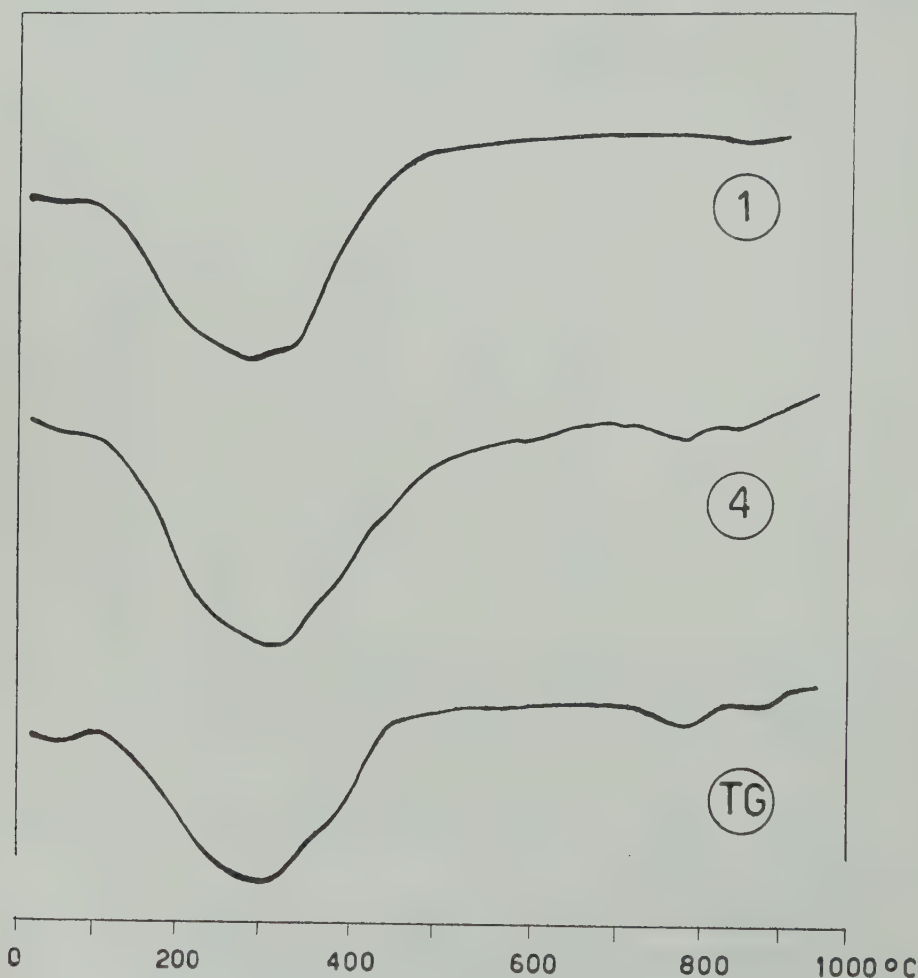



Fig. 1. — *Analisi termica differenziale.*

(Il numero in circoletto individua il campione di cui a pag. 206).
(T G) Tufo giallo napoletano.

Nelle figure (1-2 e 3) riportiamo la documentazione fotografica originale dei diagrammi ottenuti dall'analisi termica, effettuata nelle condizioni descritte.

Il profilo generale delle curve dell'analisi termica differenziale consente di suddividere in tre gruppi i campioni di tufo « lionato » studiati:

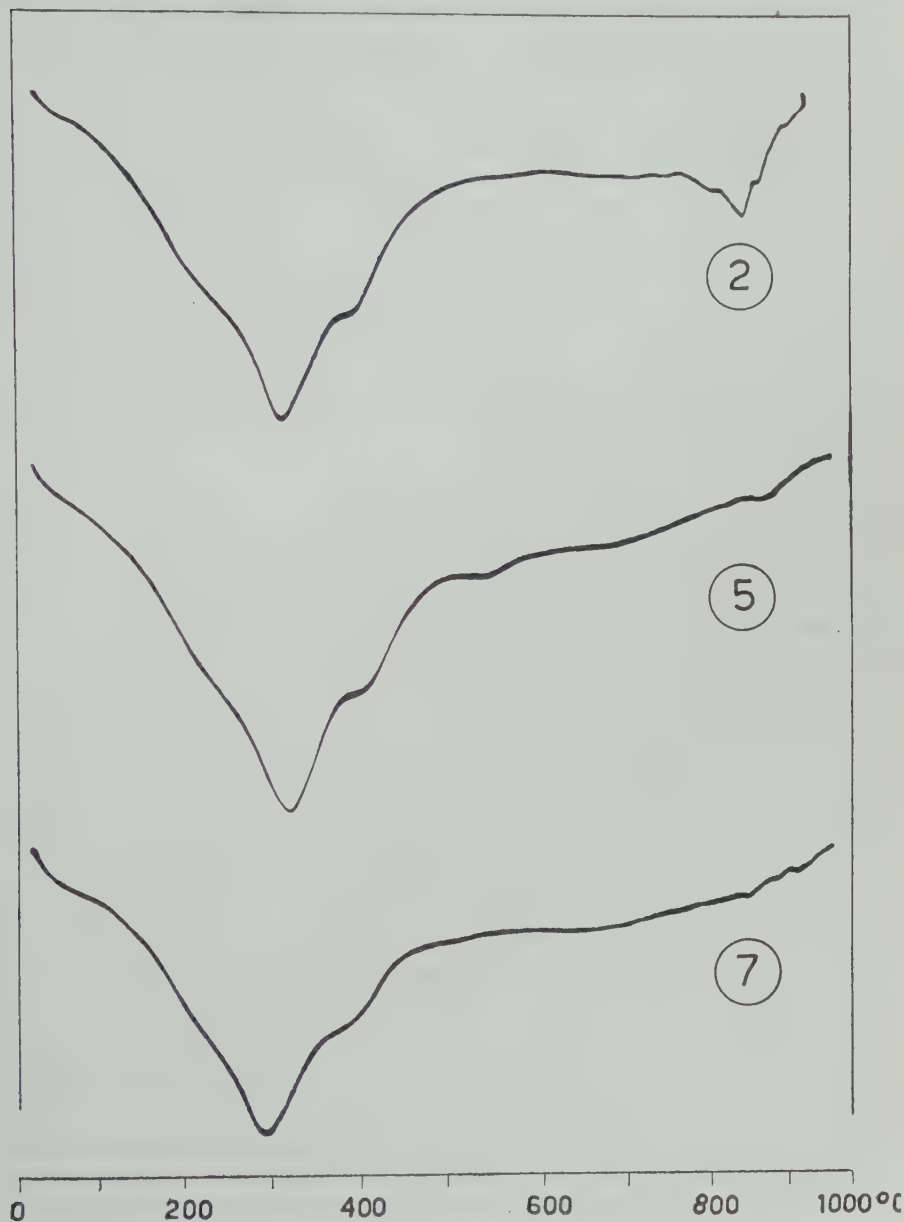



Fig. 2. — *Analisi termica differenziale.*

(Il numero in circoletto individua il campione di cui alle pp. 206-207).

a) tufi che presentano un unico effetto endotermico che inizia intorno ai 100° e termina a 450°, con un picco intorno ai 300°C (campioni

1 e 4). Il diagramma riprende poi con andamento regolare fino alla temperatura di 900°, denunziando uno o due deboli effetti endotermici, il primo intorno ai 750°, l'altro un pò prima dei 900°C.

L'andamento del diagramma è del tutto simile a quello ottenuto sottoponendo all'analisi termica differenziale, nelle medesime condizioni, un campione di tufo giallo napoletano (cfr. fig. 1).

b) Tufi che presentano un effetto endotermico che inizia poco al di

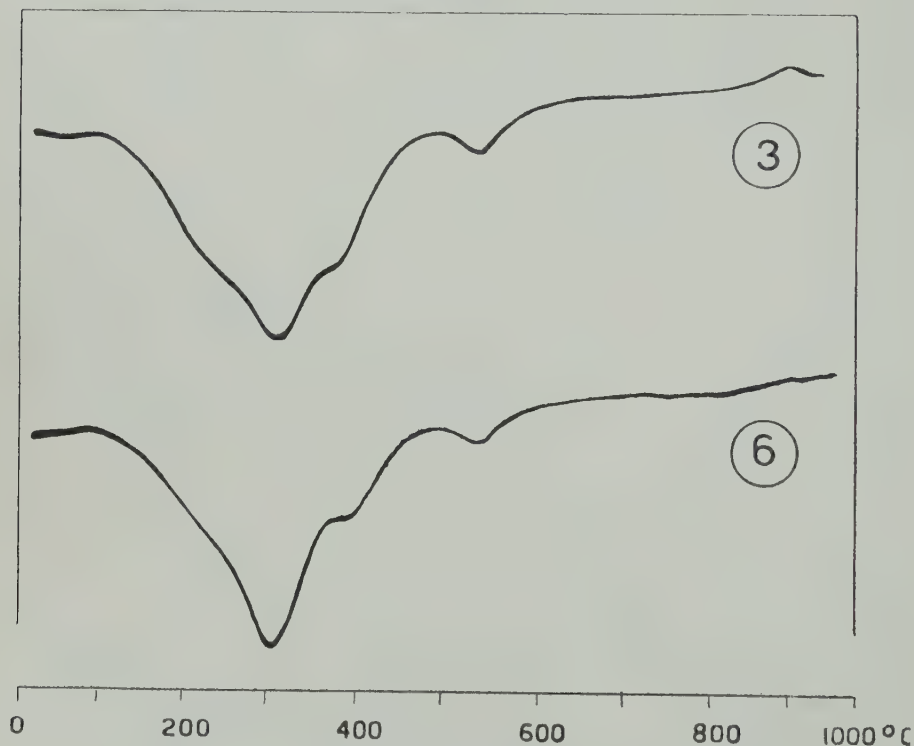



Fig. 3. — *Analisi termica differenziale.*

(Il numero in circoletto individua il campione di cui alle pp. 206-207).

sopra della temperatura ordinaria e termina intorno ai 450°, con un picco a 300° ed un flesso, interessante l'effetto endotermico principale, intorno ai 385° (campioni: 2, 5, 7). Il diagramma riprende, poi, regolarmente con uno o senza effetto endotermico fra 8 e 900°C. Per il campione (5) si nota in più un debole effetto endotermico che inizia appena raggiunti i 500°C (cfr. fig. 2).

c) Tufi che presentano un effetto endotermico che inizia intorno ai 100°, che termina a 450°, con un picco a 300°, con un flesso intorno ai 385° e con un deciso effetto endotermico subito dopo i 500°C (campioni 3 e 6). Il diagramma riprende, poi, regolare, salvo un effetto esotermico, talvolta un poco più accentuato, appena raggiunti i 900°C (cfr. fig. 3).

Come si vede, tutte le curve sono caratterizzate da un cospicuo effetto endotermico, costituente la parte più significativa del diagramma termico differenziale. Esso è da attribuirsi alla disidratazione dei minerali zeolitici presenti nei tufi « lionati ».

Per i campioni 1 e 4, la cui massa di fondo, sottoposta ad indagine roent-

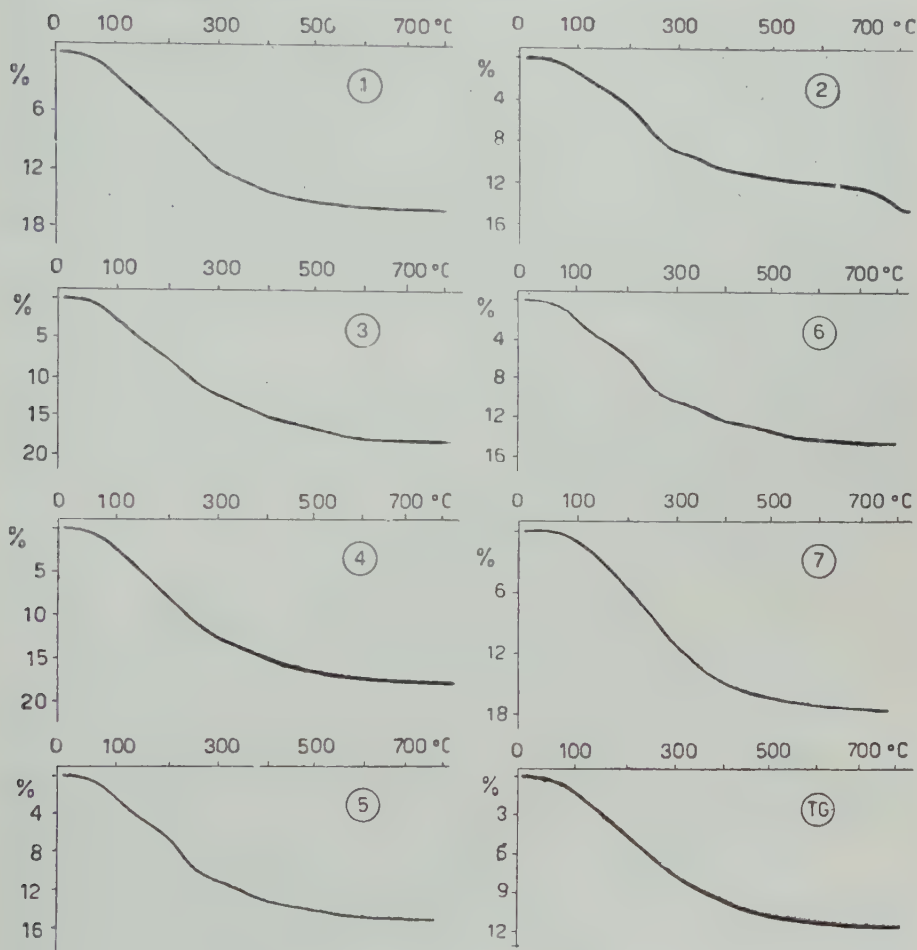



Fig. 4. — *Diagrammi perdita di peso/temperatura.*

(Il numero in circoletto individua il campione di cui alle pp. 206-207).

genografica, denunzia la presenza della cabasite, si registra il medesimo andamento alla demolizione termica. Gli altri campioni, con zeolitizzazione predominante a phillipsite, sottoposti ad analisi termica differenziale, forniscono diagrammi assai simili fra loro per andamento generale. Per quanto attiene all'effetto endotermico principale, presentano però delle diversificazioni di dettaglio con quelli dei precedenti tufi, zeolitizzati a cabasite.

Per qualche campione (cfr. fig. 2), un effetto endotermico compreso fra 8 e 900°C rivela la presenza di piccole quantità di calcite, in accordo con quanto osservato per via ottica. Per qualche altro (cfr. fig. 3), l'effetto endotermico appena dopo i 500°, seguito da quello esotermico un pò sopra i 900°, denunzia chiaramente la presenza di « minerali delle argille » anch'essi in modeste quantità. La presenza di tali minerali è sfuggita alle altre indagini.

Analisi termo-ponderale. — I diagrammi termo-ponderali, tutti riportati nella loro riproduzione fotografica originale in fig. 4, ricavati per ogni campione su sostanza polverizzata, esattamente uguale a quella destinata all'analisi differenziale, non necessitano di alcun commento. Infatti, le differenze fra i vari campioni, poste in luce con l'analisi differenziale, trovano riscontro, sia pur con minore evidenza, nei diagrammi dell'analisi termica ponderale. Essi forniscono con il loro andamento del tutto regolare, una ulteriore prova della natura zeolitica dei tufi in istudio, di quanto, cioè, sta alla base delle nostre ricerche.

Analisi chimica. — In tabella 3 riportiamo le analisi chimiche, che abbiamo eseguito solo per controllo, su due campioni di tufi « lionati »: uno zeolitizzato a cabasite (campione n. 1), l'altro zeolitizzato a phillipsite (campione n. 6) e contenente bassi quantitativi di « minerali delle argille ».

TABELLA 3.

(percentuale sul secco a 105°C).

	Campione n. 1	Campione n. 6
SiO_2	44,95	42,92
Al_2O_3 $(+TiO_2+Mn_3O_4)$	20,49	22,53
FeO	0,17	0,25
Fe_2O_3	6,14	7,52
CaO	10,32	8,00
MgO	2,81	2,37
Na_2O	1,75	1,31
K_2O	4,39	5,77
H_2O+	9,51	10,00
	100,64	100,67

In accordo con l'aspettativa, le analisi denunziano un maggior quantitativo di K_2O ed un minor quantitativo di CaO per il campione zeolitizzato a phillipsite, rispetto a quello zeolitizzato a cabasite, ed un più alto tenore di allumina e sesquiossido di ferro laddove per via termica è stata svelata la presenza di « minerali delle argille ».

Valutazione della capacità di scambio basico. — Per la valutazione della capacità di scambio basico ci siamo serviti, come al solito [5]) della soluzione N/10 di NH_4Cl, lavorando con le medesime modalità descritte in una precedente nota [6]). In tab. 4 ed in fig. 5 riportiamo i risultati delle determinazioni analitiche, limitatamente ai campioni praticamente esenti da carbonato di calcio e da « minerali argillosi » (cfr. analisi termica differenziale).

Per i campioni contenenti carbonato di calcio, le determinazioni analitiche hanno denunziato uno squilibrio abbastanza sentito fra il quantitativo di ioni NH_4^+ rimossi dalla soluzione di contatto ed i corrispondenti quantitativi di ioni K^+, Na^+ e Ca^{++}, entrati in soluzione per effetto dello scambio. È risultato che la non corrispondenza dei valori analitici è dovuta alla leggera acidità della soluzione N/10 di NH_4Cl (pH a 18°C = 5,54); infatti, una certa aliquota del calcio presente come carbonato passa in soluzione per effetto dell'acidità di quest'ultima, come è stato controllato con la seguente prova. Della calcite macinata e passante al setaccio da 10.000 maglie/cmq è stata dibattuta nelle identiche condizioni di cui sopra con la soluzione N/10 di NH_4Cl. Il suo titolo in CaO, dopo 30 ore di agitazione a temperatura ordinaria era: 0,0156 gr. in 100 cc.

Nè risultati migliori sono ottenibili adoperando come soluzione di contatto, la soluzione N/10 di nitrato d'argento [7]) in luogo di quella di cloruro di ammonio. Infatti, il titolo in CaO della soluzione N/10 di nitrato d'argento, dibattuta anch'essa per 30 ore con calcite pura in identiche condizioni, risulta ancor più elevato e cioè: 0,3160 gr. in 100 cc., a causa, probabilmente, della formazione di un composto di combinazione fra le due specie chimiche, come ci proponiamo di chiarire in un prossimo futuro.

Parimente, uno squilibrio apprezzabile fra equivalenti di ione fissato ed equivalenti di ioni ceduti si è riscontrato nelle esperienze di scambio basico eseguite a partire dai campioni di tufi per i quali l'analisi termica differenziale accusava la presenza di modesti quantitativi di « minerali delle argille ».

---

[5]) SERSALE R. *Sulla natura zeolitica del tufo cosiddetto « lionato », ecc.* L. c.

[6]) SERSALE R. *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXV, pp. 181-207. Napoli, 1958.

[7]) TRAVERS A. *Some remarks on the study of the permutitic properties of certain cements.* Proceedings of the Symposium on the Chemistry of cements, p. 500, Stockholm, 1938.

Risultando a fine esperienza gli equivalenti di ammonio inferiori a quelli dei cationi entrati in soluzione per effetto dello scambio, sembrerebbe che una certa aliquota di ioni NH^{4+} fosse trattenuta dalla sostanza argillosa [8]).

Comunque, a parte le considerazioni che derivano dalla presenza di carbonato di calcio o di « minerali delle argille », le determinazioni di scambio basico eseguite su questi campioni di tufo hanno pur sempre valore qualitativo e comparativo fra il comportamento che essi denunziano, allorchè sottoposti al medesimo cimento. Conforme all'aspettativa, essi scambiano gli ioni a seconda del tipo di zeolite che essi contengono.

Per i rimanenti campioni, i dati riportati in tab. 4 e fig. 5, confermando i risultati già precedentemente pubblicati, sottolineano l'alta attività di scambio basico dei materiali in istudio, in accordo con la loro natura zeolitica.

TABELLA 4.

Capacità di scambio basico con soluzione di cloruro ammonico (N/10 circa).

Campione di partenza	Milliequivalenti di NH_4 rimossi dalla soluzione	Milliequivalenti passati nella soluzione			Totale milliequivalenti scambiati
		K	Na	Ca	
1	17,51	4,51	1,10	12,26	17,87
4	17,02	1,66	1,23	14,30	17,19
7	14,71	6,86	1,16	7,00	15,00

* * *

Per quanto attiene al comportamento del tufo « lionato » allorchè sottoposto a trattamento idrotermale, nella precedente nota è stato dimostrato come, lavorando a temperature e pressioni piuttosto elevate ($t = \backsim 330°C$; $p = \backsim 120$ kg/cmq) ed in presenza di soluzione di KOH, sia possibile feldspatizzare ad ortoclasio il suddetto tufo, distruggendo l'assetto strutturale zeolitico, originario, analogamente a quanto precedentemente osservato per il tufo giallo napoletano [9]).

Nel corso della presente ricerca, abbiamo ripetuto il medesimo tratta-

---

[8]) Searle A. B., Grimshaw R. W. *The chemistry and physics of clays and other ceramic materials.* p. 264. London, 1959.

[9]) Sersale R. *L. c.* a nota [6]).

mento idrotermale nelle stesse condizioni, ma senza apporto di potassa dallo esterno. Abbiamo, cioè, lavorato con sola acqua quale liquido di contatto. Si è constatato che in queste condizioni l'assetto strutturale zeolitico, in luogo d'esser distrutto, viene profondamente modificato. Infatti, scompare lo spettro della cabasite ed al suo posto compare quello dell'analcime, con righe estranee appartenenti allo spettro dell'ortoclasio.

Un comportamento identico era già stato da noi osservato sia per il

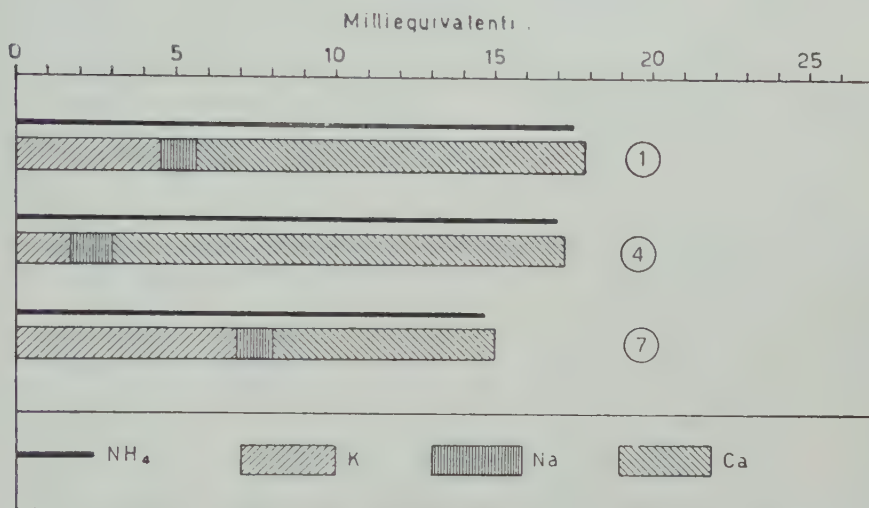



Fig. 5. — *Rappresentazione dei risultati dello scambio basico, riportati in tab. IV.* (I numeri in circoletto individuano il materiale di cui alla suddetta tabella ed a pag. 206).

tufo giallo napoletano, herschelitico [10]), sia per le pozzolane, il lapillo pomiceo del 2° periodo flegreo e le ossidiane alcalitrachitiche, tutte e tre zeolitizzabili ad herschelite per trattamento idrotermale [11]), sia per la cabasite [12]). Ci eravamo limitati, però, a fornirne solo la necessaria documentazione, in quanto il detto comportamento non era stato da noi ancora interpretato.

Oggi siamo invece in grado di definire ed attribuire lo spettrogramma che si ottiene sottoponendo a trattamento idrotermale, alle pressioni e temperature riportate più sopra ed in presenza di sola acqua, i tufi: « lionato » e giallo napoletano, le pozzolane ed il lapillo pomiceo, o la cabasite. Come

---

10) Sersale R. *L. c.* a nota [6]).

11) Sersale R. *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* Nota I. *Herschelite da vetro ricavato attraverso la fusione di roccia eminentemente sanidinica.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 15-21. Napoli, 1959.

12) Sersale R. *Ricerche sulla zeolitizzazione* ecc. Nota I. *L. c.*

mostra la tav. IV D, e la tab. 5 sono riconoscibili nei fotogrammi le righe fondamentali dello spettro dell'analcime *), insieme a righe estranee, appartenenti allo spettro dell'ortoclasio.

TABELLA 5.

Analcime (Isola dei Ciclopi, Catania)		Campione n. 1, dopo trattamento idrotermale con sola acqua a p=∽120 kg/cmq, t=∽330°C, per 24 ore		Tufo giallo napoletano, dopo trattamento idrotermale con solo acqua a p=∽120 kg/cmq, t=∽330°C, per 24 ore	
Intensità	d in Å	Intensità	d in Å	Intensità	d in Å
m	6,27	d	6,22	d	6,24
ff	5,60	f	5,59	f	5,60
m	4,87	d	4,85	d	4,88
mf	3,81	m	3,78	mf	3,79
ff	3,42	ff	3,41	ff	3,42
f	2,92	f	2,91	f	2,91
m	2,69	d	2,68	d	2,68
m	2,51	d	2,50	d	2,50
m	1,90	d	1,89	d	1,91
mf	1,74	d	1,73	md	1,73

ff = fortissima; f = forte; mf = media forte; m = media; md = media debole; d = debole.

In fig. 6, riportiamo la curva termo-ponderale di un tufo « lionato », analcimizzato per trattamento idrotermale ed in tab. 6 la relativa analisi chimica. Entrambi concordano con le deduzioni tratte per via roentgenografica, se anche sorprende il basso titolo di Na_2O che l'analisi denunzia [13]).

*) Sull'evoluzione di alcune zeoliti, quali: cabasite, phillipsite, ecc. in analcime, mi propongo di riferire compiutamente in un prossimo lavoro.

[13]) Sersale R. *Ricerche sulla zeolitizz. ecc.* Nota II. *Zeolitizzazione di ossidiane leucotefritiche artificiali.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pag. 164. Napoli, 1959.

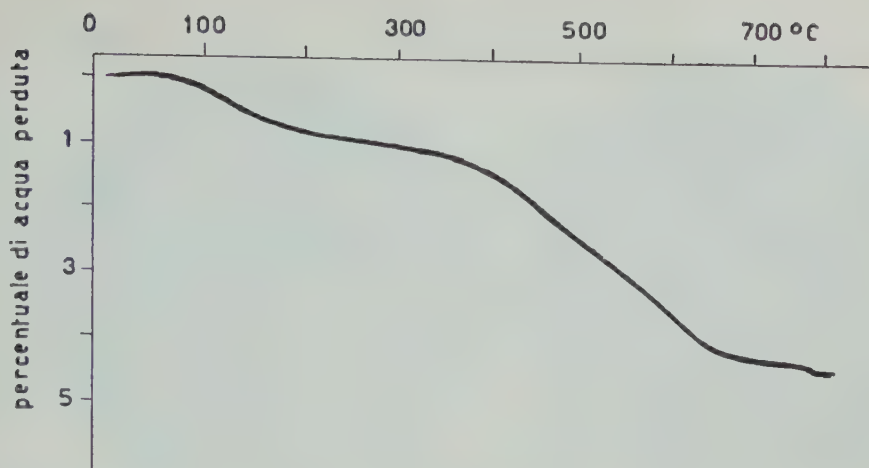



Fig. 6. — *Diagramma perdita di peso/temperatura* del campione n. (1), sottoposto a trattamento idrotermale della durata di 30 ore a p = ∽ 120 kg/cmq; t = ∽ 330°C, in presenza di sola acqua.

TABELLA 6.

Campione n. (1), dopo trattamento idrotermale a p = ∽ 120 kg/cmq; t = ∽ 330°C, in presenza di sola acqua, per la durata di 30 ore.

(percentuale sul secco a 105°C).

SiO_2	48,45
Al_2O_3 $(+TiO_2+Mn_3O_4)$	20,20
Fe_2O_3	7,48
CaO	11,14
MgO	2,35
Na_2O	2,19
K_2O	4,02
H_2O+	4,45
	100,28

* * *

Dalle risultanze complessive delle indagini eseguite, le quali hanno posto in luce in maniera inequivocabile le strette analogie che sussistono fra tufo « lionato » e tufo giallo napoletano, è lecito confermare quanto ipotizzato nella nota precedente ed estendere per tanto, senza più riserve, anche al tufo « lionato » quelle considerazioni — dedotte da risultanze sperimentali — che abbiamo posto all'origine del tufo giallo napoletano. Si deve per tanto concludere che per entrambi i tipi di tufo, un processo di zeolitizzazione è alla base della loro genesi. Tutti e due si sono originati a seguito dell'alterazione, subita per autometamorfismo, dai materiali clastici, vetrosi, instabili, eruttati dai rispettivi vulcani.

Per il tufo « lionato », data la presenza dei costituenti accessori su rammentati, devesi inoltre ammettere che esso abbia subito azioni post-vulcaniche più intense di quelle che, in genere, hanno interessato il tufo giallo napoletano.

L'esame dei differenti campioni ha infatti svelato in taluni la presenza di carbonato di calcio estremamente diffuso, originatosi probabilmente a seguito dell'attacco della zeolite per parte di gas fumarolici, ricchi di CO_2. In altri, la presenza di « minerali delle argille » è indice di un'alterazione attribuibile con tutta probabilità anch'essa all'azione dei suddetti gas fumarolici [14]).

Ringrazio il Prof. Scherillo per i consigli che mi ha dati anche in occasione di questo lavoro.

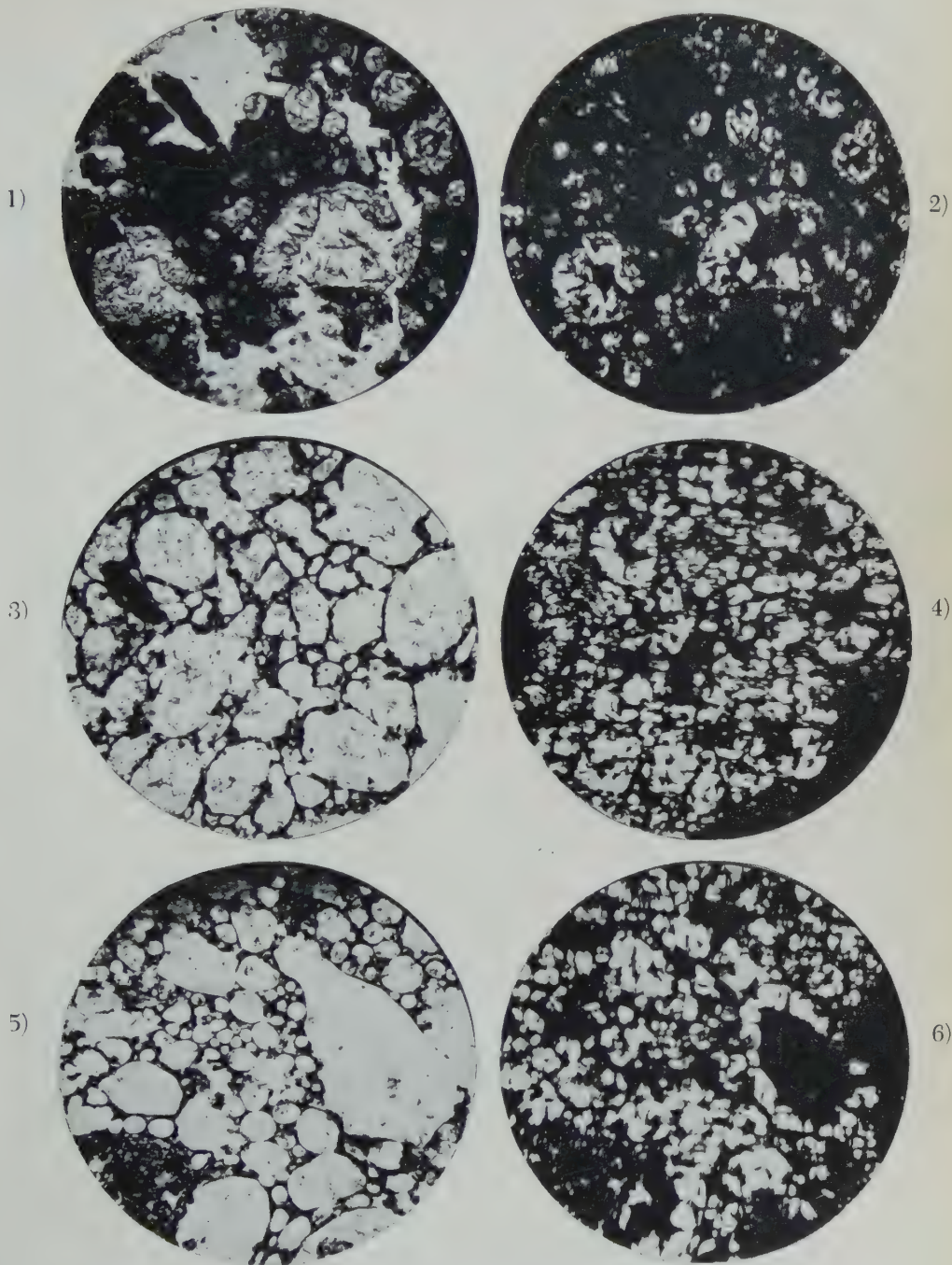
Napoli, Istituto di Chimica Industriale dell'Università, Marzo 1959.

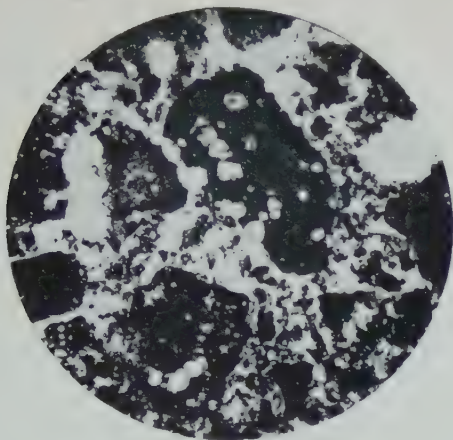
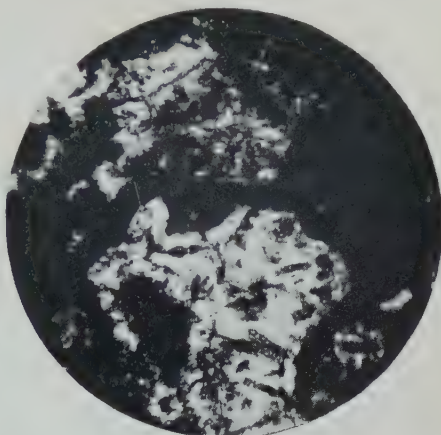
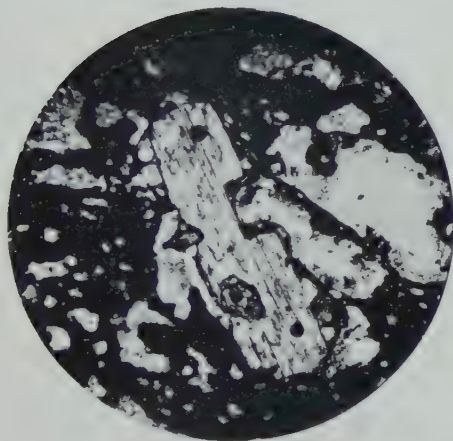
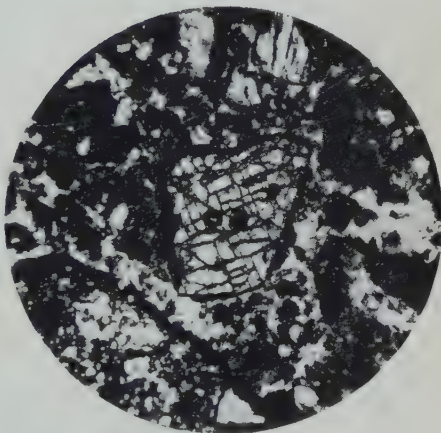
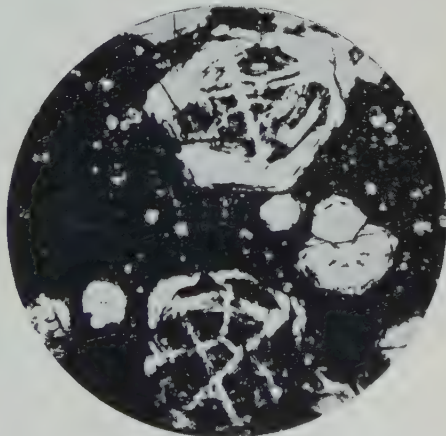
Riassunto. — Facendo seguito ad una precedente nota, l'autore studia più compiutamente le caratteristiche costituzionali dei cosiddetti tufi « lionati » estendendo le ricerche ad un maggior numero di campioni e sottoponendo i medesimi anche all'analisi termica differenziale.

Ha potuto così confermare la natura zeolitica dei tufi in esame, già posta in luce nella precedente nota, rafforzando altresì l'ipotesi avanzata circa la loro genesi. Inoltre, in base ai risultati dell'analisi termica differenziale, ha posto in evidenza in alcuni campioni la presenza di « minerali delle argille », in altri quella di calcite diffusa, entrambi in modeste quantità. La loro presenza viene attribuita — conforme all'ipotesi avanzata da altri studiosi — a fenomeni pneumatolitici operanti dopo la formazione dei tufi medesimi: probabilmente, ad effetti di tipo fumarolico.

---

[14]) Scherillo A. *Processi di « argillificazione » in lave, scorie, inclusi del Vulcano Laziale.* Period. Miner., XXIII, n. 1, pag. 20. Roma, 1954.

Sezioni sottili; ingr. × 50, ridotto a 35.

1) Camp. n. (1), luce naturale. 2) Lo stesso campo della fot. 1), nicols +. 3) Camp. n. (2), luce naturale. 4) Lo stesso campo della fot. 3), nicols +. 5) Camp. n. (3), luce naturale. 6) Lo stesso campo della fot. 5), nicols +. Minerali zeolitici che tappezzano le cavità della roccia e che riempiono le cellette delle scorie.

Sezioni sottili: luce naturale; ingr. × 50, ridotto a 35.

7) Camp. n. (6), scorie, ceneri, frammenti di rocce, inglobati nella massa cementante. 8) Camp. n. (2), calcite secondaria. 9) Camp. n. (5), frammento di cristallo di pirosseno, includente un altro cristallo di pirosseno. 10) Camp. n. (7), frammento di cristallo di pirosseno. 11) Camp. n. (1) e 12) Camp. n. (4), scheletri cristallini di leucite.

Diam. camera mm. 114,59. Rad. CuK.

A)

B)

a) Cabasite di Rubendörfel, presso Leitmeritz (Boemia).
b) Campione di tufo « lionato » n. (1) (cfr. pag. 206).
c) Campione di tufo « lionato » n. (4) » » ».
d) Phillipsite (Monte Somma).
e) Campione di tufo « lionato » n. (6) (cfr. pag. 207).
f) Campione di tufo « lionato » n. (7) » » ».

Diam. camera mm. 114.59. Rad. CuK.

C)

D)

g) Cabasite di Rubendörfel, presso Leitmeritz (Boemia).

h) Campione n. (7) (cfr. pag. 207); frazione più fine separata per levigazione.

i) Analcime (Isola dei Ciclopi, Catania).

l) Campione di tufo « lionato » n. (1) (cfr. pag. 206); sottoposto a trattamento idrotermale della durata di 30 ore, a p = ∽ 120 kg/cmq; t = ∽ 330°C, in presenza di sola acqua.

m) Tufo giallo napoletano, sottoposto al medesimo trattamento idrotermale di cui sopra (cfr. *l*).

n) Ortoclasio.

I risultati d'assieme della sperimentazione convergono nel confermare che un processo di zeolitizzazione è alla base della genesi dei tufi studiati. Le zeoliti predominanti, originatesi a seguito dell'alterazione subita per autometamorfismo dal materiale clastico eruttato dal vulcano Laziale, sono: la cabasite e la phillipsite.

SUMMARY. — The author refers on the results obtained by prosecuting the researches on the mineralogical composition of the tuffs commonly called: « lionati », pertaining to Rome eruptive district.

A greater number of samples, indeed, has been investigated and has been submitted to differential thermal analysis, too.

It has been possible to confirm the zeolitic nature of these rocks and to strengthen the hypothesis about their origin, once formulated in the precedent paper. Moreover, by means of differential thermal analysis, small quantities of « clay minerals » and of diffuse calcite have been disclosed. According to the opinion of other experimentalists, their presence has been attributed to an alteration, under the action of « fumarolic » gases, operating after the formation of these tuffs.

The results of the experimentation lead to conclusion that the mode of formation of those tuffs is principally related to a zeolitization process. The predominating zeolitic terms are: chabazite and phillipsite. They have been originated with the alteration (autometamorphism) of the glass of the volcanic ash, belched forth by the « Latian Volcano ».

Sulla natura zeolitica del " peperino ,, romano.

Nota del prof. **Riccardo Sersale**, *presentata dal socio* **G. Malquori**

(Adunanza del dì 4 aprile 1959)

Col nome di « peperino » si indica, come è noto, un prodotto tipico del vulcano Laziale, costituito da un impasto di ceneri grigiastre con abbondanti proietti, saldamente cementato e pertanto apprezzato sin dall'antichità per la destinazione alle costruzioni edili.

Esso comprende: il « peperino » tipico o *Lapis albanus* ed il *Lapis gabinus*. Le caratteristiche litologiche fondamentali dei due tipi di conglomerato vulcanico sono state compiutamente descritte da precedenti studiosi [1]) e pertanto rimandiamo alle memorie originali, limitandoci qui a ricordare brevemente le differenze che intercorrono fra i due tipi di « peperino ». Il *Lapis albanus* è ricco in cristalli di minerali isolati, chiaramente riconoscibili fra l'impasto di ceneri, con abbondanti inclusi di varia natura. Il *Lapis gabinus*, più scuro del precedente, è invece assai più ricco di lapilli e molto meno ricco di inclusi.

Nel quadro delle ricerche che andiamo svolgendo sulla costituzione e sulla genesi di differenti tufi vulcanici [2]), ci è parso interessante rivolgere la nostra attenzione anche ai « peperini », indirizzando principalmente le nostre indagini all'individuazione della natura della massa di fondo, cementante, di dette rocce onde trarne le deduzioni attinenti al processo di

---

[1]) SABATINI V. *I vulcani dell'Italia Centrale e i loro prodotti.* Parte I. *Il vulcano Laziale.* Mem. Descr. Carta Geol. It., X. Roma (1900).

— FORNASERI M. *Ricerche petrografiche sul vulcano Laziale. La zona Osa-Saponara-Valle di Castiglione.* Period. Miner., XVI, pp. 141-198. Roma (1947).

— SCHERILLO A. *Studi su alcuni tufi gialli della regione Sabazia orientale.* Period. Miner., XII, 3, p. 390. Roma (1941).

— MAXIA C. *Bibl. geol. Ital.* Vol. I. *Lazio.* Napoli (1956).

[2]) SERSALE R. *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXV, pp. 181-207. Napoli (1958).

— SERSALE R. *Sulla natura zeolitica del tufo cosidetto « lionato » della regione vulcanica dei Colli Albani.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 110-116. Napoli (1959).

— SERSALE R. *Sulla natura zeolitica del tufo « lionato ».* Nota II. *Risultati dello esame di altri campioni provenienti dalla regione vulcanica dei Colli Albani.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 206-221. Napoli (1959).

— SERSALE R. *Analogie costituzionali fra il « trass » renano ed il tufo giallo napoletano.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 117-125. Napoli (1959).

trasformazione del materiale vetroso, originario, in virtù del quale detti tufi hanno preso origine.

Dell'insieme delle ricerche e delle conclusioni relative, si dà conto in quel che segue.

* * *

I campioni che costituiscono oggetto delle nostre ricerche sono stati in parte reperiti sul posto dal Prof. SCHERILLO, in parte provengono da un campionamento eseguito, su nostra richiesta, dalla Società Geomineraria Nazionale (Roma). Ci è gradito porgere ad entrambi i più sentiti ringraziamenti.

I materiali esaminati, qui sotto elencati, vengono corredati dalle notizie necessarie a rendere possibile l'individuazione della loro località di provenienza sulla carta geologica 1 : 100.000 della Regione vulcanica dei Colli Albani, rilevata a cura del Centro di Mineralogia e Petrografia del C.N.R. (Roma, 1957), e sono contraddistinti da un numero in parentesi che servirà ad identificare il campione e seguire nel corso dell'esposizione le indagini cui esso è stato sottoposto.

« Peperino »: tipico.

(1) Campione prelevato al Km. 10,500 circa della strada Ariccia - Albalonga.

(2) Campione prelevato in località: Cave Petrare, immediatamente a sud di Marino.

(3) Campione prelevato nel parco Chigi in Ariccia.

(4) Campione prelevato al Km. 0,750 circa della via dei Laghi.

(5) Campione prelevato sulla strada che da Castel Gandolfo scende al lago di Albano.

Lapis gabinus.

(6) Località di prelevamento: Sponda Nord della Valle di Castiglione.

(7) Località di prelevamento: Sponda Sud della Valle di Castiglione.

Le indagini a cui i detti tufi leucititici sono stati sottoposti, comprendono: l'analisi chimica e gli esami: ottico e roentgenografico; le analisi termiche: differenziale e ponderale; la valutazione della capacità di scambio basico.

Analisi chimica.

Per il necessario controllo dei materiali da sottoporre alle differenti indagini, abbiamo eseguito le analisi chimiche che riportiamo in tab. 1.

TABELLA 1.

(percentuale sul secco a 105°C).

	Campione N. 1	Campione N. 2	Campione N. 3	Campione N. 4	Campione N. 5	Campione N. 7
SiO_2	41,65	40,70	40,84	39,86	40,80	41,86
$Al_2O_3+TiO_2+Mn_3O_4$	17,05	15,43	15,92	13,97	13,88	15,12
FeO	3,01	1,71	2,91	1,41	2,89	1,13
Fe_2O_3	6,44	5,97	7,11	7,66	6,35	6,78
CaO	12,60	14,73	13,56	16,50	15,21	13,78
MgO	4,55	4,45	4,54	4,71	4,94	3,35
Na_2O	1,97	1,64	1,80	1,60	1,72	2,02
K_2O	5,23	5,29	4,75	4,92	4,84	5,90
CO_2	1,01	3,42	2,85	3,92	3,12	3,68
H_2O+	6,07	6,12	5,82	5,13	5,92	5,99
	99,58	99,46	100,10	99,72	99,67	99,61

Esse mediamente si accordano con buona approssimazione con quelle che la letteratura fornisce per questi tipi di tufi leucititici.

Si noti in primo luogo l'alto valore del titolo di acqua stabilmente legata ed i discreti quantitativi di alcali, specie di potassio. Si noti ancora l'alto titolo di calcio, una parte del quale, come del resto appare anche alla osservazione visiva, si trova in forma di inclusi bianchi di carbonato.

Esame ottico.

Per ciascuno dei campioni elencati è stata eseguita l'indagine ottica in sezione sottile; la documentazione fotografica originale è riportata nelle tavole I e II.

I diversi campioni di « peperino » tipico appaiono costituiti da un impasto di ceneri con cristalli di minerali fra i quali: pirosseno abbondante,

leucite, mica nera, calcite. L'impasto è inoltre ricco di inclusi calcarei grigi o anche bianchi e di inclusi lavici. In taluni campioni assai chiaramente, in altri meno, le scorie dell'impasto presentano le cavità riempite di cristalli costituiti prevalentemente da minerali zeolitici, fra i quali in primo luogo una varietà di cabasite, ricca in alcali: l'*herschelite*, individuata successivamente a mezzo dell'indagine roentgenografica. Talvolta, poi, le zeoliti si presentano con struttura fibroso raggiata e formano un cemento intorno alle scorie [3]).

A parte i cristalli evidenti di zeoliti, le risultanze dell'indagine roentgenografica convergono nell'indicare che la massa cementante, la quale appare isotropa, contenga zeolite diffusa, analogamente a quanto riscontrato per una cospicua serie di tufi vulcanici, fra i quali: il tufo giallo napoletano [4]) ed il tufo « lionato » [5]). Inoltre, la calcite diffusa, osservabile in quasi tutti i campioni ed in qualcuno abbondantemente, compartecipa alla cementazione del conglomerato.

« *Lapis gabinus* ». All'esame ottico i due campioni studiati si presentano con tessitura più fine dei precedenti « peperini » tipici. I frammenti dei cristalli sono assai meno abbondanti. Anche quì sono chiaramente visibili i cristalli dei minerali zeolitici che tappezzano le cavità delle scorie e che formano, talvolta, un cemento all'intorno delle scorie stesse (cfr. tav. I e II).

Esame roentgenografico.

L'esame roentgenografico è stato, come al solito, eseguito su polvere ricavata dalla massa di fondo, cementante, dei tufi in istudio, dopo allontanamento, il più accurato possibile, degli inclusi.

Per alcuni campioni si è individuato chiaramente nella *herschelite* il costituente zeolitico fondamentale della loro massa di fondo, come mostrano i fotogrammi riportati in tav. III ed i relativi dati in tab. 2 e come è stato precedentemente stabilito per il tufo giallo napoletano [6]).

Per qualche altro campione, la cui tessitura rende più difficile la preparazione del provino, la presenza delle righe degli spettri: della leucite, del pirosseno e della calcite, oltre che del minerale zeolitico, non consente una diagnosi sicura. Con estrema probabilità il minerale zeolitico predominante è sempre un termine della serie delle cabasiti.

---

3) Scherillo A. *Inclusi nelle pozzolane della media Valle dell'Aniene.* Period. Miner., VI, 2, p. 170. Roma (1935).

4) Sersale R. *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano.* L. c.

5) Sersale R. *Sulla natura zeolitica del tufo così detto « lionato » della regione vulcanica dei Colli Albani.* L. c.

6) Sersale R. L. c.

TABELLA 2.

« Peperino » n. (1)		Herschelite di Aci Castello	
Intensità	d in Å	Intensità	d in Å
mf	9,48	mf	9,42
m	7,19	mf	7,15
ml	5,49	ml	5,45
m	5,08	f	5,02
f	4,39	f	4,37
d	4,18	mf	4,16
ml	3,54	ml	3,52
ff	3,22	ff	3,18
ff	2,96	ff	2,94
d	2,74	m	2,69
d	1,73	m	1,72

ff = fortissima; f = forte; mf = media forte; m = media; ml = media larga; d = debole.

Analisi termica differenziale.

È stata eseguita con la stessa attrezzatura e con le medesime modalità descritte in una precedente nota [7]). Nelle figure 1, 2 e 3 che seguono è riportata la documentazione fotografica originale dei diagrammi ottenuti sottoponendo all'analisi termica i differenti campioni.

Tanto per il « peperino » tipico, quanto per il « lapis gabinus » le curve termiche differenziali sono concordi nel segnalare un effetto endotermico, più o meno cospicuo, che rappresenta la parte più significativa del diagramma. Detto effetto, che inizia poco al disopra della temperatura ambiente, presenta un picco intorno ai 300°C con un flesso più o meno pronunciato, e termina intorno ai 400°C, è da attribuirsi alla disidratazione del minerale zeolitico presente: sia come cristalli riconosciuti all esame ottico, che come sostanza diffusa, costituente essenziale della massa di fondo,

[7]) Sersale R. *Sulla natura zeolitica del tufo « lionato »*. Nota II. *Risultati dell'esame di altri campioni provenienti dalla regione vulcanica dei Colli Albani.* L. c. a nota [2]).

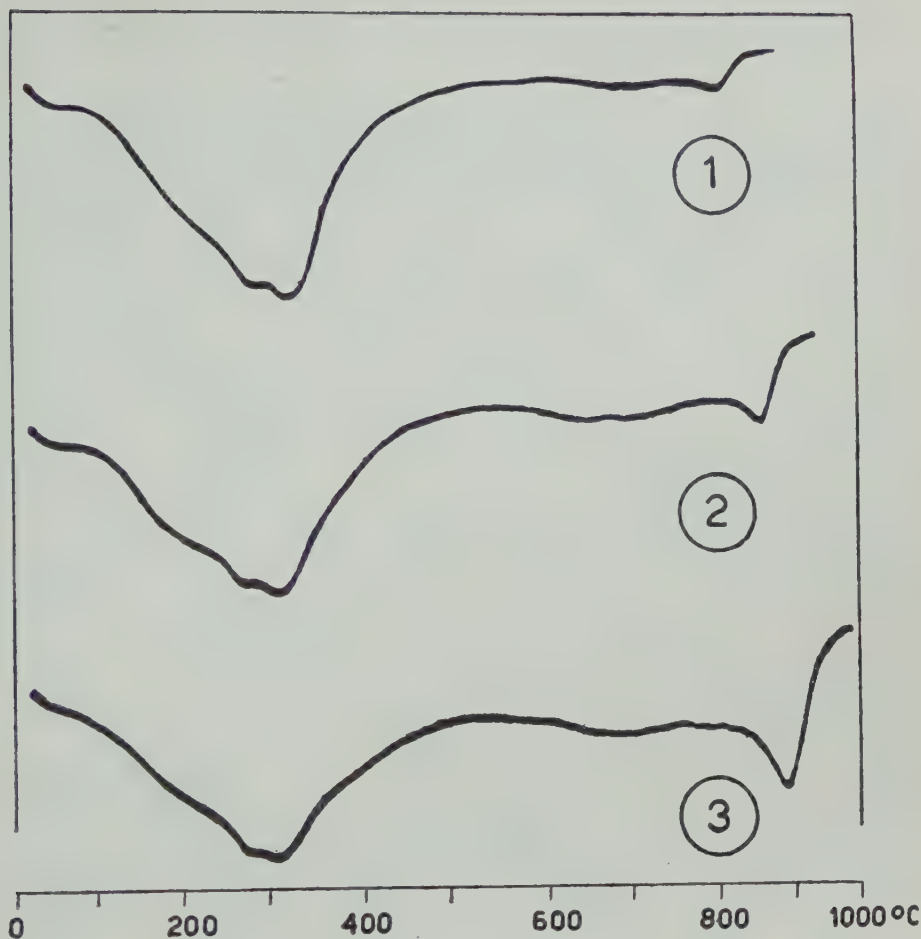



Fig. 1. — *Diagrammi dell'analisi termica differenziale.*

(I numeri in circoletto individuano il campione di cui a pag. 223).

cementante, dei tufi leucititici in esame. Per qualche campione l'indagine termica differenziale registra un effetto endotermico principale meno cospicuo (cfr. fig. 2, n.ri 4 e 5). Si tratta di quei campioni per i quali all'esame ottico il minerale zeolitico è apparso meno evidente. Parimenti, la lettura dello spettrogramma di raggi X fa presumere che anche la zeolite diffusa sia presente in minor quantità.

In ogni diagramma, un effetto endotermico un pò prima dei 900°C denunzia per tutti i campioni esaminati la presenza di discrete quantità di calcite. Inoltre, a differenza di quanto osservato sottoponendo alla medesima indagine e nelle stesse condizioni i tufi « lionati » [8]), le curve della

[8]) Sersale R. L. c.

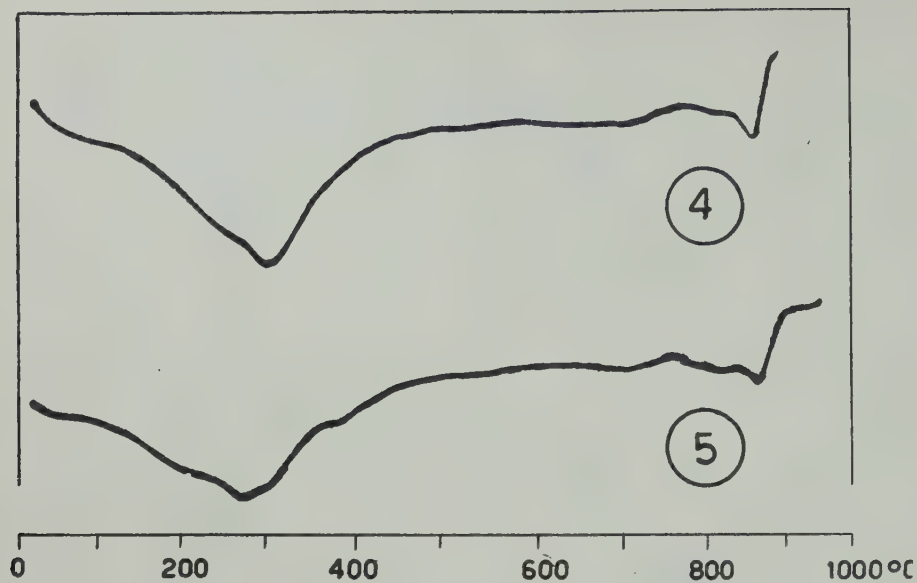



Fig. 2. — *Diagrammi dell'analisi termica differenziale.*

(I numeri in circoletto individuano il campione di cui a pag. 223).

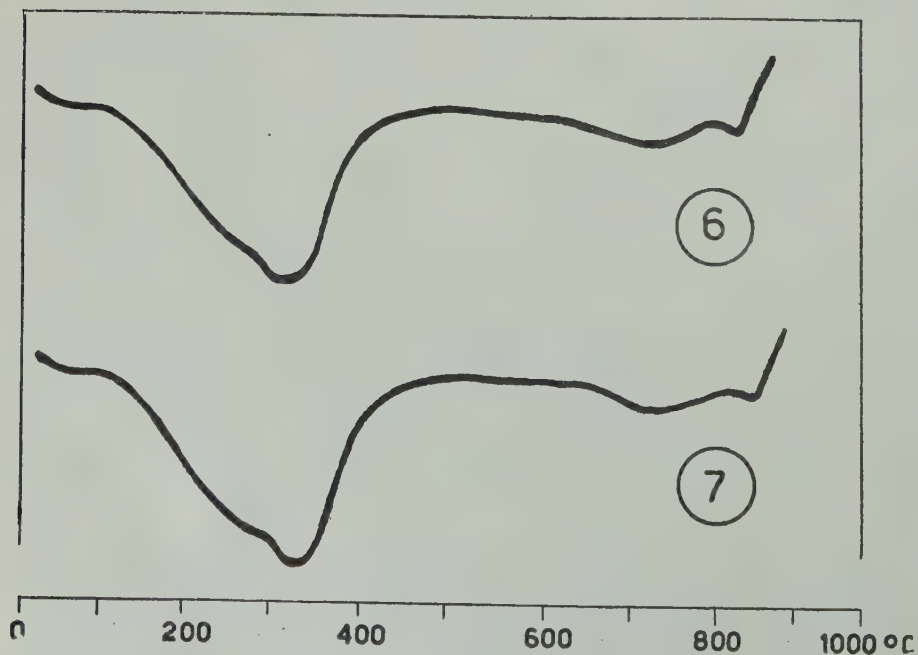



Fig. 3. — *Diagrammi dell'analisi termica differenziale.*

(I numeri in circoletto individuano il campione di cui a pag. 223).

analisi termica differenziale non rivelano presenza di « minerali delle argille », almeno nell'ambito della sensibilità della nostra apparecchiatura.

Analisi termo-ponderale.

Come ulteriore controllo, è stato rilevato per tutti i campioni anche il diagramma: perdita di peso/temperatura. Come si vede in fig. 4, le curve

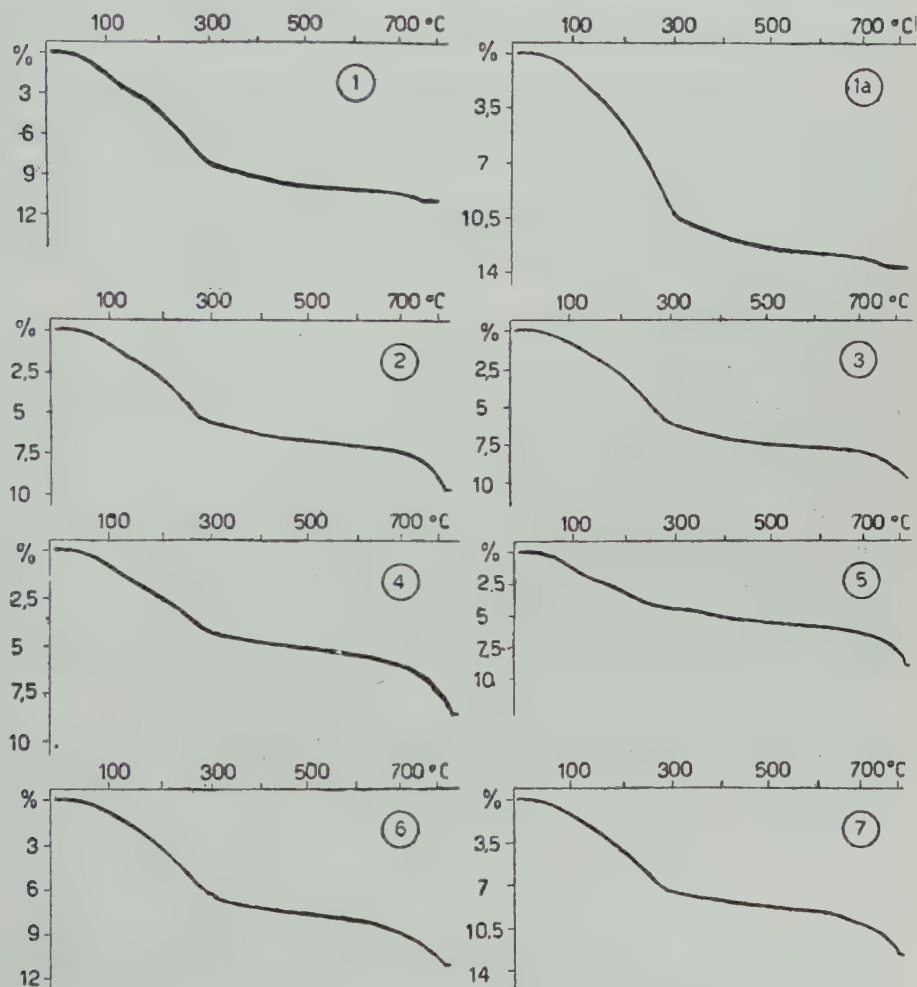



Fig. 4. — *Diagrammi perdita di peso/temperatura.*

(I numeri in circoletto individuano il campione di cui a pag. 223).
(1a): Campione n. 1; frazione ottenuta dopo accurato allontanamento degli inclusi dalla massa di fondo, cementante.

dell'analisi termo-ponderale trovano esatta corrispondenza in quelle termiche differenziali.

Tutti i campioni denunziano nell'intervallo di temperatura compreso fra 50 e 300°C una perdita di peso ad andamento uniforme; essa è da attribuirsi alla dipartita dell'acqua di costituzione del minerale zeolitico. Intorno agli 800° una nuova perdita di peso rivela la decarbonatazione del carbonato di calcio. Entrambe le perdite di peso sono di differente entità a seconda del campione in esame, in accordo con le risultanze dell'analisi termica differenziale.

Valutazione della capacità di scambio basico.

A causa dei discreti quantitativi di carbonato di calcio presenti in tutti i campioni di tufi leucititici studiati, nella valutazione della capacità di scambio di detti conglomerati si incontrano le stesse difficoltà già segnalate in una precedente nota [9]). Pertanto le determinazioni eseguite hanno puramente valore qualitativo; esse servono a confermare la natura zeolitica dei materiali in esame ed a fornire ragguagli intorno alla natura chimica dei cationi più facilmente ceduti.

Le determinazioni sono state eseguite dibattendo i singoli campioni con soluzione di nitrato d'argento (N/10 circa), sempre con le stesse modalità. Si è potuto così accertare che i detti materiali presentano un'alta attività di scambio e cedono rapidamente alla soluzione di contatto il calcio, il potassio ed il sodio del complesso zeolitico. Stante, però, la ricordata presenza di carbonato di calcio, per la leggera acidità della soluzione di cimento si registra una differenza più o meno sentita fra equivalenti di ioni ceduti ed equivalenti di ione fissato dal materiale saggiato. Come è ovvio, detta differenza è dovuta ad un'aliquota di carbonato di calcio, estranea quindi al complesso zeolitico, passata in soluzione per effetto della leggera acidità di quest'ultima.

In fig. 5 ed in tab. 3 sono riportati i risultati delle determinazioni di scambio basico eseguite su qualche campione di « peperino » tipico e di « lapis gabinus », risultato alle precedenti indagini più povero in carbonato di calcio.

* * *

Allo scopo di svelare anche questa volta l'assetto strutturale che fa seguito alla distruzione di quello zeolitico, originario, dei tufi leucititici in esame, si è creduto utile completare la presente indagine sottoponendo a trattamento idrotermale appropriato un campione di « peperino » tipico.

Le condizioni del trattamento sono, come al solito, state: t°C = ∽ 330;

---

[9]) Sersale R. *Sulla natura zeolitica del tufo « lionato »*. Nota II. L. c.

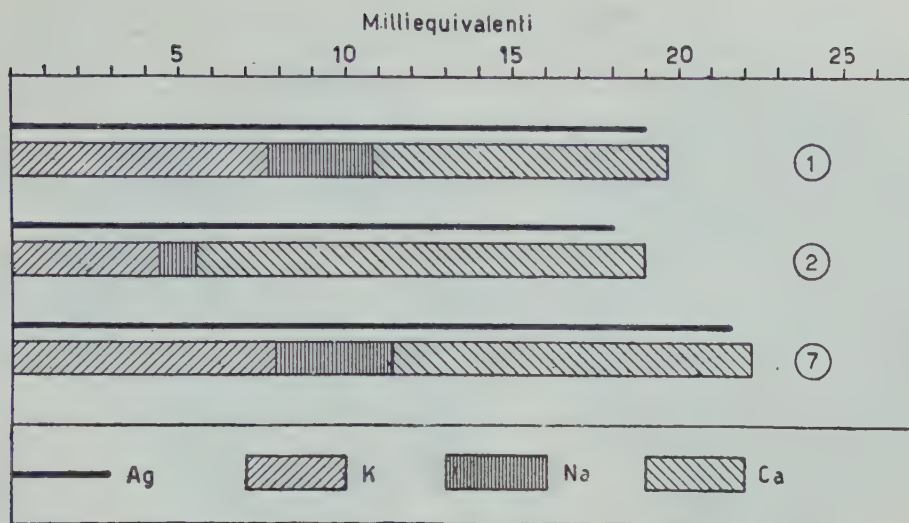



Fig. 5. — *Rappresentazione dei risultati dello scambio basico riportati in tab. 3.*

I numeri in circoletto sono gli stessi di cui alla prima colonna della tab. 3 ed individuano i campioni di cui a pag. 223).

TABELLA 3.

Capacità di scambio basico con soluzione di $AgNO_3$ (N/10 circa).

Campione di partenza	Milliequivalenti di Ag rimossi dalla soluz.	Milliequivalenti passati nella soluzione			Totale milliequivalenti scambiati
		K	Na	Ca	
(1)	18,97	7,64	3,08	8,91	19,63
(2)	18,14	4,35	1,03	13,69	19,07
(7)	21,54	7,86	3,39	10,95	22,20

p = ∽ 120 Kg/cmq; la soluzione di contatto: KOH 1%; la durata del cimento: 24 ore.

Lo spettrogramma di raggi X, rilevato sul materiale a fine esperienza, come mostra la tav. III, è del tutto simile a quello di una tipica leucitite laziale.

Questo comportamento non fu invece rilevato per il tufo « lionato », il quale, sottoposto ad identico trattamento idrotermale, fornì lo spettrogramma dell'ortoclasio.

La su accennata diversità di comportamento è probabilmente giusti-

ficabile con le leggere differenze di composizione chimica che intercorrono fra i materiali sottoposti al trattamento idrotermale. Ciò, però, sarà chiarito, come si spera, in una prossima ricerca sistematica.

Il medesimo trattamento idrotermale di cui sopra è stato, come al solito, ripetuto — sempre a partire dal « peperino » — senza apporto di potassa dall'esterno, adoperando, cioè, come liquido di contatto la sola acqua. Lo spettrogramma di raggi X del solido ottenuto in queste condizioni idrotermali presenta le righe fondamentali dello spettro dell'*analcime,* con righe estranee appartenenti allo spettro della leucite. Nelle medesime condizioni, come messo a punto in una precedente nota [10]), il tufo « lionato » forniva lo spettro dell'*analcime,* con righe estranee appartenenti a quello dell'ortoclasio.

* * *

Dall'assieme delle risultanze sperimentali — le quali, come si è visto, convergono nell'indicare che nei conglomerati in esame la massa di fondo, cementante, è di natura zeolitica — è lecito concludere che anche questi tipi di tufi leucititici si sono originati a seguito di un processo di zeolitizzazione, analogamente a quanto accertato per il tufo giallo napoletano e per il tufo « lionato ». Pertanto, sia il « peperino » sia il « lapis gabinus » sono da considerarsi dei prodotti di autometamorfismo del materiale piroclastico originario, che fu sollecitato da azioni idrotermali o pneumatolitiche.

Le differenze riscontrate fra tufi « lionati » e « peperini », più che nel tipo di zeolite predominante nella massa di fondo, cementante, risiedono nel maggior contenuto di calcite, sia come inclusi sia diffusa, nonchè nell'assenza di « minerali delle argille » che caratterizza i « peperini ».

Ne deduciamo che queste ultime varietà di tufi vulcanici, diversamente dai tufi « lionati », rappresentano un caso tipico di trasformazione idrotermale senza fenomeni di argillificazione [11]).

La presenza degli inclusi di carbonato di calcio, anche di dimensioni piuttosto notevoli, è da porsi in rapporto con la natura dei proietti provenienti dal condotto vulcanico.

La presenza, infine, di carbonato di calcio in forma diffusa può, invece, esser giustificata ammettendo la sua origine secondaria.

Mi è gradito porgere al Prof. A. Scherillo sentiti ringraziamenti per l'aiuto datomi anche in occasione dello svolgimento della presente ricerca.

Napoli, Istituto di Chimica Industriale dell'Università, Marzo 1959.

---

[10]) Sersale R. L. c. a nota [7]).

[11]) Fornaseri M. L. c., p. 189.

Sezioni sottili: ingr. × 50, ridotto a 35.

Sezioni sottili: ingr. × 50, ridotto a 35.

Diam. camera mm. 114,59. Rad. Cu K.

SPIEGAZIONE DELLE TAV. I, II E III.

TAV. I.

1) Campione n. (1) (cfr. pag. 223); luce naturale.
2) » » » » » » nicols +; medesimo campo della microfoto 1).
Il costituente cristallino, debolmente birifrangente, che tappezza le cavità delle scorie, è il minerale zeolitico.
3) Campione n. (2) (cfr. pag. 223); luce naturale
4) » » » » » » nicols +; medesimo campo della microfoto 3).
Zeoliti che riempiono le cavità delle scorie e frammento di cristallo di pirosseno.
5) Campione n. (6) (cfr. pag. 223); luce naturale.
6) » » » » » » nicols +; medesimo campo di cui alla microfoto 5).
Le zeoliti formano un cemento intorno alle scorie.

TAV. II.

7) Campione n. (7) (cfr. pag. 223); luce naturale.
8) » » » » » » nicols +; medesimo campo della microfoto n. 7).
La sostanza birifrangente, fibrosa, formante un cemento intorno alle scorie è il minerale zeolitico.
9) Campione n. (2) (cfr. pag. 223); luce naturale.
Impasto di ceneri. Riconoscibile a sinistra un grosso cristallo di pirosseno e l'incluso lavico con leucite, in basso.
10) Campione n. (5) (cfr. pag. 223); luce naturale.
Incluso lavico con leucite.
11) Campione n. (3) (cfr. pag. 223); nicols +.
Calcite diffusa formante piccole vene intorno ai cristalli di leucite.
12) Campione n. (5) (cfr. pag. 223); nicols +.
Incluso calcareo.

TAV. III

a) Herschelite di Aci Castello.
b) Tufo giallo napoletano. (Cava Improta, Ponti Rossi - Capodimonte).
c) Campione di « peperino » n. (1) (cfr. pag. 223).
d) Cabasite di Rubendörfel (presso Leitmeritz, Boemia).
e) Campione di « peperino » n. (2) (cfr. pag. 223).
f) Leucitite (Rocca Priora) [*]).
g) Campione di « peperino » n. (1) (cfr. pag. 223), dopo trattamento idrotermale a $p = \backsim 120$ Kg/cm²; $t = \backsim 330°C$, in presenza di sol. di KOH all'1%.

---

*) Scherillo A. *Processi di « argillificazione » in lave, scorie, inclusi nel Vulcano Laziale*. Period. Miner. XXIII, n. 1, pag. 1. Roma (1954).

RIASSUNTO. — L'autore descrive le caratteristiche costituzionali di una serie di campioni di « peperino » dei Colli Albani.

A mezzo delle analisi: ottica, chimica, termica differenziale e termo-ponderale è stato possibile ipotizzare la natura zeolitica della massa di fondo, cementante, dei tufi vulcanici in esame. Il rilevamento, poi, dello spettrogramma di raggi X ha permesso di porre chiaramente in evidenza la presenza di minerali appartenenti alla famiglia delle zeoliti. Il termine zeolitico predominante è risultato una varietà di cabasite ricca in alcali: l'*herschelite*, analogamente a quanto precedentemente accertato per il tufo giallo napoletano.

Come il tufo « lionato » del medesimo distretto eruttivo ed il tufo giallo napoletano, i « peperini » sono da considerarsi prodotti di autometamorfismo del materiale piroclastico originario, sottoposto ad azioni idrotermali o pneumatolitiche.

SUMMARY. — The mineralogical composition of some varieties of volcanic tuffs, commonly called « peperini » and pertaining to Rome eruptive district (Latian Volcano), has been studied by the author.

By means of optical and chemical analysis, differential thermal and thermo-gravimetric analysis, it has been possible to hypothesize that the cementing groundmass of these leucititic tuffs chiefly consists of zeolites. Afterwards, X-ray diffration patterns have clearly disclosed the presence of minerals belonging to the zeolite family.

The predominating zeolitic term is a *chabazite* variety containing alkalis: the *herschelite*, the very same that has been recognised in the napolitan yellow tuff.

Likewise the tuff « lionato » (Latian Volcano) and the napolitan yellow tuff (phlegraean region), the « peperini » have been originated from the pyroclastic materials because of hydrothermal or pneumatolitic actions.

Trasferimento di materia nella dispersione di getti di liquido in altro liquido più denso.

Nota dei dott. **Leopoldo Massimilla** *e* **Gennaro Volpicelli**, *presentata dal socio* **G. Malquori**

(Adunanza del dì 4 aprile 1959)

Lo studio dei problemi connessi con la produzione e la dispersione di getti di liquido in altro liquido è di crescente attualità dato il diffondersi degli estrattori a piatti forati e ad alimentazione pulsante nei processi di estrazione in sistema: liquido-liquido.

In questi estrattori, la dispersione delle due fasi liquide, l'una nell'altra, viene difatti realizzata a mezzo di getti intermittenti, i quali partono dalla piastra forata e sono diretti, verso l'alto (nella fase pesante), o verso il basso (nella fase leggera), rispettivamente nelle corse di compressione e di decompressione del pistone che imprime la pulsazione al sistema.

Taluni aspetti dell'alimentazione pulsante nei processi di estrazione in sistema: liquido-liquido, sono già stati messi in evidenza dai risultati di una indagine svolta presso questo Istituto sulla estrazione di acido acetico da una soluzione di acido acetico in benzolo, mediante acqua [1].

Questi risultati hanno dimostrato che le aliquote di acido acetico estratte nelle esperienze con getti intermittenti sono più elevate di quelle estratte nelle esperienze con getti continui, a parità di portata media della soluzione trattata, e che i processi realizzati con getti intermittenti sono influenzati dalle modalità della dispersione dei getti stessi ancor più di quanto non lo siano quelli realizzati con getti continui.

La ricerca della quale si riferisce in questa nota è stata svolta con l'intento di studiare gli effetti esercitati dai fenomeni fluodinamici connessi con la dispersione dei getti sul trasferimento di materia nella estrazione in sistema: liquido-liquido.

Si è indagato, dapprima, sulla dispersione di getti continui: poi, tenendo conto dei risultati di questa indagine, si è considerato il caso più complesso di getti intermittenti.

Si è sperimentato sul sistema: acqua-benzolo-acido acetico, estraendo l'acido acetico da una soluzione di acido acetico in benzolo, mediante acqua.

La soluzione di acido acetico in benzolo (raffinato) costituiva la fase leggera, dispersa; la soluzione di acido acetico in acqua (estratto) costituiva la fase pesante, disperdente.

Il processo di estrazione realizzato era continuo per quanto riguardava la fase dispersa: la soluzione di acido acetico in benzolo si rinnovava continuamente fluendo dall'ugello e risalendo la colonna; ed era discontinuo per quanto riguardava la fase disperdente: la soluzione di acido acetico in acqua rimaneva nella colonna per tutta la durata della prova.

In tutte le esperienze svolte la concentrazione di acido acetico nella soluzione di alimentazione era di 0,25 millimoli/cc; il volume di soluzione trattata, 35 ÷ 40 cc; il volume di acqua contenuto nella colonna di estrazione, 300 ÷ 310 cc; la temperatura, circa 20°C.

L'aliquota di acido acetico estratto, all'equilibrio, per queste condizioni di lavoro, era quasi il 100%.

L'acido acetico contenuto nell'estratto e nel raffinato era titolato con una soluzione N/10 di idrossido di sodio, usando come indicatore il bleu di timolo.

La soluzione di acido acetico in benzolo era iniettata nella colonna di estrazione a mezzo di un ugello di 1 mm di diametro.

La colonna di estrazione aveva un diametro di 45 mm ed un'altezza di 110 mm.

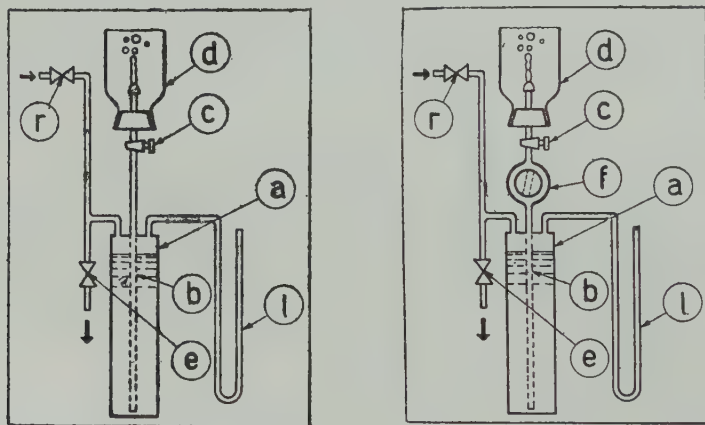



Fig. 1 e 2.

(*a*): recipiente contenente la soluzione
(*b*): asta con ugello
(*c*): rubinetto di apertura e chiusura
(*d*): colonna di estrazione
(*e*): rubinetto sul condotto del gas
(*f*): rubinetto rotante
(*l*): manometro
(*r*): riduttore di pressione.

Le esperienze con getti continui sono state realizzate mediante il dispositivo di figura 1, regolando la pressione del cuscinetto di azoto nel recipiente (*a*), in modo da variare opportunamente la portata della soluzione effluita.

Le esperienze con getti intermittenti sono state invece realizzate me-

diante il dispositivo di figura 2, il quale consentiva di modificare, indipendentemente l'uno dall'altro, i parametri che caratterizzavano la pulsazione dei getti; a seconda che si variava: la velocità angolare del maschio del rubinetto rotante (*f*), il diametro del foro praticato in quest'ultimo e la pressione del cuscinetto di azoto nel recipiente (*a*), variavano infatti: la frequenza della pulsazione (numero di cicli nell'unità di tempo), la intermittenza (rapporto tra la frazione del ciclo in cui mancava l'efflusso e l'intero periodo) e l'ampiezza (portata massima di liquido iniettato nel ciclo).

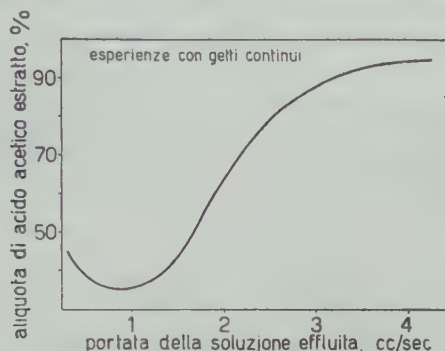



Fig. 3.

Nella figura 3 è riportata la curva: aliquota di acido acetico estratto-portata della soluzione effluita, ottenuta nelle esperienze realizzate con getti continui.

I dati di tutte le prove di estrazione realizzate con getti intermittenti sono forniti nelle figure da 4 a 9; in ciascuna figura, per una data intermittenza della pulsazione, le aliquote di acido acetico estratto sono riportate al variare della portata media della soluzione effluita e confrontate con quelle estratte con getti continui (curve a tratto pieno).

Esperienze con getti continui.

Il complesso andamento della curva: aliquota di acido acetico estratto-portata della soluzione effluita (fig. 3), si spiega tenendo conto della influenza esercitata dalla velocità di ingresso della soluzione nella colonna di estrazione sul grado di suddivisione in gocce della soluzione medesima, sulla turbolenza internamente ed esternamente alle gocce stesse [1]), nonchè

[1]) La resistenza che si oppone al trasferimento del soluto da una fase all'altra è localizzata nella fase dispersa [2] e, quindi, l'intensificarsi dei moti convettivi in questa ultima ha una preponderante influenza sull'andamento del processo.

Per tanto, nel corso di questa nota, si farà riferimento solo allo stato di turbolenza del liquido all'interno delle gocce.

sul tempo di permanenza di queste ultime nella fase disperdente, e cioè sui tre fattori che, unitamente alla concentrazione attuale dell'acido acetico nella fase dispersa [2]), determinano il trasferimento del soluto da una fase all'altra.

A partire dalle basse portate, di poco più alte di quella minima necessaria per la formazione del getto, l'incremento della portata stessa dà luogo ai seguenti fenomeni: il getto si allunga, il diametro delle gocce si riduce, la velocità iniziale delle gocce aumenta.

Di questi tre fenomeni: il primo ed il terzo riducono, il secondo aumenta il tempo di permanenza delle gocce nella colonna di estrazione; il

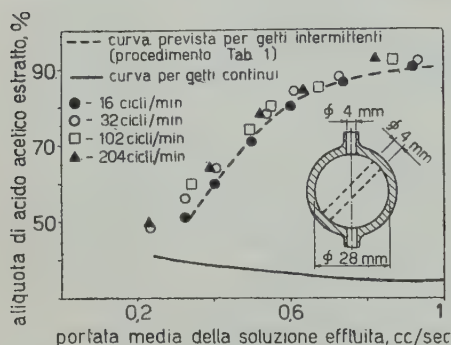
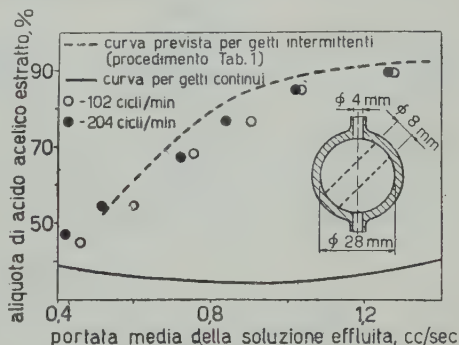



Fig. 4. Fig. 5.

secondo aumenta la superficie specifica di scambio tra la fase dispersa e quella disperdente; il secondo riduce ed il terzo aumenta la turbolenza del liquido nell'interno delle gocce costituenti la fase dispersa.

Si tratta di effetti contrastanti e difficilmente valutabili, come si vede, ad esempio, considerando che l'aumento della portata della soluzione effluita, aumenta la velocità relativa tra la fase disperdente e quella dispersa — dalla quale dipende la intensità dei moti convettivi all'interno di quest'ultima — ma non nella misura che sarebbe da attendersi in base alla velocità di ingresso delle gocce nella fase disperdente; e ciò dipende dal fatto che si ge-

---

[2]) La rapidità con cui il soluto si trasferisce da una fase all'altra dipende dalla differenza tra la concentrazione del soluto in una delle due fasi del sistema: liquido-liquido, e la concentrazione del soluto che, nella stessa fase, farebbe equilibrio alla concentrazione attuale del soluto nell'altra fase. Nel caso in esame, la concentrazione di acido acetico nel benzolo che farebbe equilibrio alla concentrazione attuale di acido acetico nell'acqua è trascurabile dato che, come si è detto innanzi, per le condizioni di lavoro nelle quali si è sperimentato, l'aliquota di acido acetico estratto, all'equilibrio, è quasi il 100%.

Per questo motivo, il trasferimento del soluto da una fase all'altra, a parità di tutte le altre condizioni, dipende solamente dalla concentrazione di acido acetico nella fase dispersa.

nerano in codesta fase delle correnti convettive equiverse con il flusso delle gocce stesse [1].

Ad ogni modo la risultante di questi effetti è che, al crescere della

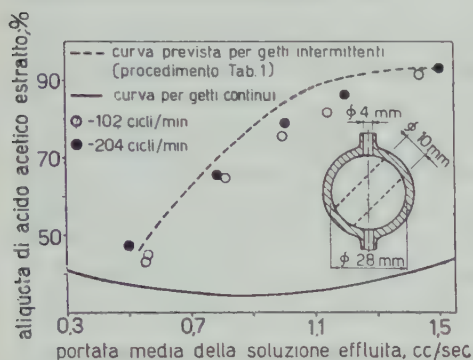
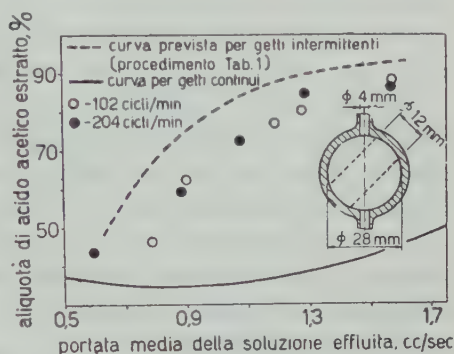



Fig. 6. Fig. 7.

portata, le aliquote di acido acetico estratto vanno, sia pure di poco, riducendosi, fino ad un minimo di circa il 35% per una portata di 0,8 cc/sec (fig. 3).

Per ulteriori aumenti della portata l'aliquota di acido acetico estratto

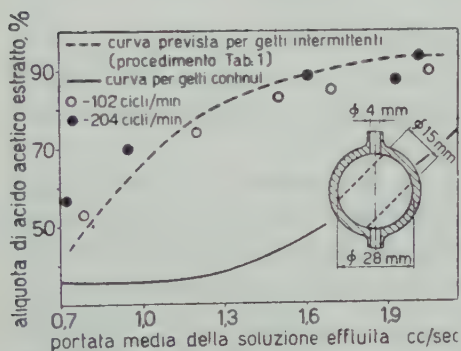
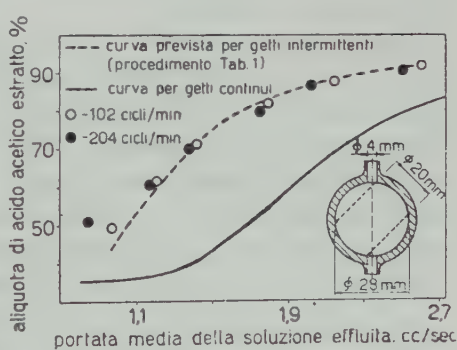



Fig. 8. Fig. 9.

comincia però ad aumentare, e ciò dimostra la crescente influenza dello stato di turbolenza della fase dispersa sull'andamento del processo.

A partire dalla portata di 1,4-1,5 cc/sec, nuovi fenomeni vengono ad interferire sulla dispersione della soluzione, favorendo il trasferimento del soluto da una fase all'altra.

Anzitutto, non può più parlarsi di getto liquido che si disperde in altro liquido: l'ugello funziona praticamente come uno spruzzatore ed il cono di apertura dello spruzzo va man mano aumentando, fino a raggiungere un'ampiezza di 100° ÷ 120° per le portate più elevate alle quali si è sperimentato.

Le gocce si distaccano dall'ugello seguendo traiettorie le più svariate: alcune, dopo aver disperso parte della loro energia cinetica iniziale avanzando in direzione più o meno inclinata rispetto all'asse della colonna ed, eventualmente, in urti e rimbalzi contro le pareti di quest'ultima, percorrono un buon tratto della colonna stessa alla velocità di regime; altre partono in direzione verticale, e si muovono con una velocietà che, pur riducendosi via via, è, in media, nettamente superiore a quella di regime.

Di queste ultime gocce, poi: alcune si raccolgono direttamente alla sommità della colonna nel « raffinato » (soluzione di acido acetico in benzolo che ha già subito l'estrazione); altre si « riflettono », per così dire, alla superficie di separazione tra il « raffinato » e l'« estratto » (soluzione di acido acetico in acqua contenuta nella colonna), e percorrono di nuovo parte della colonna stessa, dapprima dall'alto verso il basso e poi, alla velocità di regime, dal basso verso l'alto.

Le gocce che pervengono con grande velocità alla sommità della colonna producono delle violente perturbazioni della superficie di separazione tra il raffinato e l'estratto estendendola, talvolta, notevolmente.

Non di rado, al sopraggiungere di una o più gocce veloci, rilevanti volumi di soluzione si distaccano dal raffinato suddividendosi nuovamente in gocce, le quali rientrano nella fase disperdente e vi permangono per un tempo più o meno lungo in rapporto alle loro dimensioni e velocità iniziali (ridispersione del raffinato).

Tutto ciò spiega come, all'aumentare della portata della soluzione effluita, al di sopra di 1,4 ÷ 1,5 cc/sec, il tempo di permanenza della fase dispersa nella colonna di estrazione non dipenda più solamente dalla velocità iniziale delle gocce e dall'altezza utile della colonna.

Le tortuose traiettorie di alcune gocce, la riflessione di altre alla superficie di separazione tra il raffinato e l'estratto, l'ondeggiamento di questa superficie e la ridispersione di parte del raffinato tendono ad aumentare il tempo di permanenza della fase dispersa in quella disperdente, o almeno a far sì che detto tempo non si riduca così come sarebbe da attendersi in base all'aumento della velocità di ingresso delle gocce nella colonna di estrazione.

Questo fatto, unitamente all'intensificarsi della turbolenza nell'interno delle gocce, che si accompagna all'aumento della velocità di ingresso delle gocce stesse nella colonna, spiega la forte pendenza della curva: aliquota di acido acetico estratto-portata della soluzione effluita, nel campo di portate da 1,4 ÷ 1,5 cc/sec a 2,4 ÷ 2,5 cc/sec. [3])

---

[3]) Non è possibile stabilire se sull'andamento del processo di estrazione in questo campo di portate, influisca anche un aumento della superficie specifica di scambio tra la fase dispersa e quella disperdente. A partire dalla portata di 0,65 cc/sec, detta superficie diminuisce, ma non è improbabile che, al di là di una certa portata, raggiunto un minimo, essa tenda a crescere di nuovo [1], [3].

Alle più alte portate, la curva su detta continua a salire, ma meno rapidamente, dato che, all'aumentare dell'aliquota di acido acetico estratto, la concentrazione di acido acetico nella fase dispersa va accostandosi alla concentrazione di equilibrio.

ESPERIENZE CON GETTI INTERMITTENTI.

Nell'esame dei risultati delle esperienze con getti intermittenti, si comincerà con il tener conto che, in definitiva, questi ultimi possono essere considerati come dei getti continui effluenti ad una velocità effettiva maggiore di quella media realizzata durante la prova.

Qualora la pulsazione fosse di tipo rettangolare (diagramma a tratti e punti della figura 10), la portata effettiva della soluzione effluita sarebbe uguale

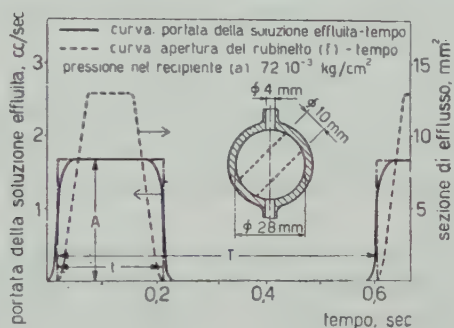



Fig. 10. — t: frazione attiva del ciclo. T: periodo. A: ampiezza della pulsazione.

al rapporto tra quella media ed il complemento all'unità della intermittenza della pulsazione, come appare dal fatto che, se si indica con t la frazione attiva del ciclo, con T l'intero periodo con p_e la portata effettiva di efflusso, costante nel tempo t, con p_m la portata media e con i la intermittenza, è:

$$p_e t = p_m \mathrm{T}$$

da cui:

$$p_e = p_m \frac{\mathrm{T}}{t}$$

ed essendo:

$$i = \frac{\mathrm{T} - t}{\mathrm{T}} = 1 - \frac{t}{\mathrm{T}} :$$

$$p_e = \frac{p_m}{1 - i}$$

Sempre nel caso di pulsazione di tipo rettangolare, dovrebbe poi verificarsi che l'aliquota di acido acetico estratto per una portata media p_m, in una esperienza con getto pulsante di intermittenza i, dovrebbe essere uguale all'aliquota di acido acetico estratto in una esperienza con getto continuo di portata: $p_e = \frac{p_m}{1 - i}$.

Il dispositivo di figura 2 non ha permesso di ottenere delle pulsazioni perfettamente rettangolari e, per tanto, non è stato possibile un confronto così immediato.

Per ciascuna delle prove realizzate con getti intermittenti, si è dovuto, dapprima, determinare la curva: portata della soluzione effluita-tempo [4]) e, successivamente, calcolare, a partire da questa curva e dal diagramma di figura 3, quale sarebbe stata la percentuale di acido acetico estratto qualora le aliquote di acido acetico estratte, alle varie portate registrate nel ciclo, fossero state uguali a quelle estratte, alle stesse portate, nelle esperienze con getti continui (tabella 1).

Le figure da 4 a 9 mostrano che vi è un buon accordo tra i dati sperimentali e le curve a tratti calcolate secondo il procedimento esemplificato nella tabella 1, e ciò sta a significare che la velocità effettiva di ingresso della fase dispersa esercita una preponderante influenza sull'andamento della estrazione.

Accertato che detto andamento non è influenzato dalla frequenza della pulsazione, almeno entro il campo dei valori di quest'ultima con i quali si è sperimentato, i discostamenti fra i dati sperimentali e quelli calcolati supponendo che l'unico parametro che caratterizza il processo in esame sia la velocità di ingresso su detta, si spiegano tenendo conto degli effetti esercitati dal volume di fase dispersa iniettato, per ciclo, nella colonna, nelle varie esperienze svolte.

Per una data velocità di ingresso della soluzione, l'aumento del volume iniettato, per ciclo, da un lato influenza sfavorevolmente, dall'altro favorevolmente l'efficienza del processo di estrazione: sfavorevolmente, perchè, intensificando le correnti convettive, equiverse con il flusso delle gocce, riduce la velocità relativa tra la fase dispersa e quella disperdente; favorevolmente, perchè rende più vistosi quei fenomeni ai quali si è fatto cenno

---

[4]) Si sono anzitutto misurate le portate di liquido effluenti dall'ugello, per una data pressione del cuscinetto di azoto nel recipiente (*a*) e per varie aperture del rubinetto (*f*).

Successivamente, tenendo conto della frequenza della pulsazione e delle caratteristiche geometriche del rubinetto, si sono determinate le curve: apertura del rubinetto-tempo; in fine, dalla combinazione di queste curve con quelle: portata della soluzione effluita-apertura del rubinetto, si son costruite le curve: portata della soluzione effluita-tempo.

A titolo di esempio, una di queste curve è riportata nella figura 10, assieme alla curva corrispondente: apertura del rubinetto-tempo.

TABELLA 1.

Procedimento di calcolo per la determinazione dell'aliquota di acido acetico estratto in esperienze con getti intermittenti a partire dai dati di esperienze con getti continui.

Diametro del foro nel rubinetto (*f*): 10 mm; pressione nel recipiente (*a*): $72 \cdot 10^{-3}$ kg/cm²; frequenza della pulsazione (ν): 102 cicli/min; concentrazione di acido acetico nella soluzione iniziale (C_o): 0,25 millimoli/cc

tempo t, 10^2 sec da	a	Δt	Portata della soluzione effluita (vedi fig. 10), L, cm³/sec	Volume della soluzione effluita nell'intervallo di tempo Δt V = L Δt, 10^2 cm³	Aliquota di acido acetico estratto dal volume V, fluente alla portata L (vedi fig. 3), A, %	Quantità di acido acetico estratto dal volume V, $Q = AC_oV$, 10^3 millimoli
0	0,940	0,940	0,01	0,009	45,0	0,010
0,940	1,275	0,335	0,04	0,014	45,0	0,016
1,275	1,610	0,335	0,18	0,060	44,0	0,066
1,610	1,945	0,335	0,54	0,181	37,0	0,167
1,945	2,280	0,335	1,00	0,335	35,4	0,296
2,280	2,950	0,670	1,31	0,878	38,4	0,843
2,950	3,620	0,670	1,55	1,039	44,8	1,164
3,620	4,290	0,670	1,65	1,106	49,0	1,355
4,290	19,380	15,090	1,68	25,351	49,8	31,562
19,380	20,050	0,670	1,65	1,106	49,0	1,355
20,050	20,720	0,670	1,55	1,039	44,8	1,164
20,720	21,390	0,670	1,31	0,878	38,4	0,843
21,390	21,725	0,335	1,00	0,335	35,4	0,296
21,725	22,060	0,335	0,54	0,181	37,0	0,167
22,060	22,395	0,335	0,18	0,060	44,0	0,066
22,395	22,730	0,335	0,04	0,014	45,0	0,016
22,730	23,670	0,940	0,01	0,009	45,0	0,010
23,670	58,730	35,060	0	0	0	0
				$\Sigma V = 32.595$		$\Sigma Q = 39,396$

Portata media: $\nu \, \Sigma V = \frac{102}{60} \cdot 32,595 . 10^{-2} = 0,555$ cc/ sec.

Aliquota media di acido acetico estratto: $\frac{\Sigma Q}{C_0 \, \Sigma V} = \frac{39,396 \, 10^{-3}}{0,25 . 32,595 . 10^{-2}} \, 100 = 48,3.$

alla fine del paragrafo riguardante le esperienze con getti continui, e cioè: la tortuosità del cammino delle gocce, l'ondeggiamento della superficie di separazione tra il raffinato e l'estratto, la riflessione delle gocce su questa superficie e la ridispersione di parte del raffinato.

Prendendo ora in esame singolarmente le figure 4,5, 6, 7, 8, 9, si osserva che l'accordo fra i dati sperimentali e quelli calcolati secondo il procedimento indicato nella tabella 1 è migliore per le più basse e le più alte portate medie della soluzione effluita, e cioè per le esperienze nelle quali sono stati iniettati nella colonna, per ciclo, i più bassi ed i più alti volumi di fase dispersa.

Ugualmente, considerando, nell'assieme, le figure da 4 a 9, il migliore accordo fra i dati sperimentali e quelli calcolati si ha per le più basse e le più alte intermittenze alle quali si è lavorato, e cioè, grosso modo, per le esperienze nelle quali sono stati iniettati, per ciclo, nella colonna di estrazione, i massimi ed i minimi volumi di fase dispersa.

Sembra quindi che, allorchè detti volumi sono sufficientemente piccoli, la fase disperdente ha la possibilità di ristagnare tra una frazione attiva e l'altra di due cicli successivi e, per tanto, alla immissione della fase dispersa si generano alte velocità relative delle due fasi l'una rispetto all'altra, intensa turbolenza all'interno delle gocce e, quindi, elevate aliquote di acido acetico estratto.

Invece, allorquando i volumi di fase dispersa iniettati, per ciclo, sono grandi, il processo di estrazione è favorito dai su ricordati fenomeni della tortuosità del cammino delle gocce, dell'ondeggiamento della superficie di separazione tra il raffinato e l'estratto, della riflessione delle gocce su questa superficie e della ridispersione di parte del raffinato.

Nel caso di volumi intermedi, le aliquote di acido acetico estratto sono più basse di quelle previste, e ciò può essere dovuto al fatto che, per queste condizioni, non si sono ancora completamente acquisiti gli effetti favorevoli più sopra elencati e si è perduto l'effetto, anch'esso favorevole, dovuto alla assenza di moti convettivi equiversi con il flusso delle gocce.

* * *

Dall'assieme delle indagini finora espletate risulta che è possibile prevedere, almeno in prima approssimazione, l'andamento dei processi di estrazione in sistema liquido-liquido con getti pulsanti, in base ai risultati di prove eseguite mediante getti continui e tenendo conto dei parametri che caratterizzano la pulsazione dei getti, e cioè: l'intermittenza, l'ampiezza e la frequenza.

La discordanza tra le aliquote di acido acetico estratto nelle esperienze con getti pulsanti da noi realizzate e quelle calcolate è trascurabile per le prove caratterizzate dalle minime e dalle massime intermittenze e giunge a dei massimi del 20%-30% per le prove realizzate con intermittenze intermedie.

La disparità di questi risultati si spiega tenendo conto degli effetti simultanei esercitati sull'andamento del processo studiato dalla velocità di ingresso della fase dispersa in quella disperdente e dal volume di soluzione iniettato, per ciclo, nella colonna di estrazione.

Ulteriori indagini saranno necessarie al fine di stabilire la possibilità di prevedere l'andamento della estrazione con getti intermittenti dalla conoscenza dei risultati di esperienze realizzate con getti continui al variare, oltre che dell'ampiezza, della frequenza e della intermittenza della pulsazione, anche del diametro dell'ugello, della concentrazione iniziale del soluto nelle fasi: dispersa e disperdente, dell'altezza della colonna di estrazione, nonchè del sistema: liquido-liquido trattato.

Ci è gradito ringraziare il prof. Francesco Mazzoleni, direttore del Seminario Reattori Nucleari presso questa Università, il quale ha cortesemente concesso all'ing. Volpicelli una borsa di studio del Comitato Nazionale Ricerche Nucleari che gli ha permesso di collaborare attivamente alle indagini delle quali è dato conto nel corso della nota.

Napoli, Istituto di Chimica Industriale dell'Università. Marzo 1959.

Riassunto. — Getti continui ed intermittenti di una soluzione di acido acetico in benzolo (fase dispersa), in acqua (fase continua), sono stati ottenuti mediante un ugello di 1 m mdi diametro al fine di studiare l'effetto dell'alimentazione pulsante nelle operazioni di estrazione in sistema: liquido-liquido.

Al variare della frequenza, dell'ampiezza e della intermittenza della pulsazione, si sono determinate le curve: aliquota di acido acetico estratto — portata della soluzione effluita, e si sono confrontate queste curve con quella ottenuta mediante getti continui.

Si è infine considerata la possibilità di prevedere l'andamento della estrazione a mezzo di getti intermittenti dalla conoscenza dei risultati di esperienze realizzate con getti continui e dei parametri che caratterizzano la pulsazione.

Summary. — The effect of pulsation in extraction of acetic acid from benzene, by water, has been studied.

Continuous and pulsing jets of acetic acid-benzene solution have been obtainede by means of a 1 mm I.D. nozzle within a wide range of flow rates.

Amplitude, frequency and intermittence of the pulsation were varied in experiments with pulsing jets.

The possibility of prevision of the efficiency of the extraction in experiments by means of pulsing jets from results of experiments by means of continuous jets has also been studied.

BIBLIOGRAFIA

[1] L. Massimilla e G. Volpicelli, « *La Chimica e L'Industria* », **41**, 497 (1959).
[2] T. K. Sherwood, J. E. Evans, T. V. A. Longcor, Ind. Eng. Chem., **31**, 1144 (1939).
[3] F. W. Keith e A. N. Hixson, Ind. Eng. Chem., **47**, 258, (1955).

Studio del sistema pirrolo-benzene.

Comportamento crioscopico.

Nota di **Liliana Jannelli** *e di* **Paolo Giordano Orsini**,
presentata dal socio corrisp. **Ugo Beretta**

(Adunanza del dì 4 aprile 1959)

Le misure crioscopiche sul sistema pirrolo-benzene sono state intraprese per corredare con ulteriori informazioni le misure di costante dielettrica che formano oggetto di un lavoro precedente [1]. In esso sono stati esposti i punti di vista di diversi Autori sul problema della associazione del pirrolo in soluzione, ed è stata impostata la trattazione quantitativa dell'equilibrio di dimerizzazione sulla scorta dei risultati delle misure di costante dielettrica, con risultati soddisfacenti.

Prodotti e metodi di esperienza.

Il benzene, sottoposto a successive cristallizzazioni e disidratato per distillazione su sodio metallico, aveva una temperatura di fusione di 5,365°C. Il pirrolo veniva distillato sotto vuoto volta per volta all'occorrenza. Le soluzioni — peso totale circa 600 g — venivano preparate per pesata del solvente e del soluto e le pesate ridotte al vuoto. La tecnica e le apparecchiature usate sono state descritte in una nota precedente [2].

Per la misura della temperatura è stata usata una serie di termometri a liquido con scala centesimale e possibilità di apprezzare 0,003°C; ciascun termometro, la cui scala si estende in corrispondenza di circa 10°C, è stato tarato per confronto con un termometro a resistenza di platino L. & N. 8160 munito di certificato di taratura del N.B.S. Le misure di resistenza sono state eseguite a mezzo di un ponte di Mueller G-2 della L. &. N. seguendo le prescrizioni suggerite dalla casa. Il complesso termometro-ponte permetteva di garantire 0,001°C.

Risultati sperimentali.

Nella tabella I sono riportati i risultati delle misure eseguite sul sistema pirrolo-benzene facendo variare la composizione dal benzene puro al pirrolo puro. Nella prima e seconda colonna figurano ordinatamente la frazione mo-

lare e la molarità del pirrolo nelle soluzioni; nella terza colonna, le temperature di incipiente solidificazione, espresse in °C; nella quarta e quinta colonna, infine, gli abbassamenti crioscopici e gli abbassamenti molari corrispondenti alle sole soluzioni che lasciano depositare benzene.

In figura 1 è riportato il diagramma di stato del sistema: i punti corri-

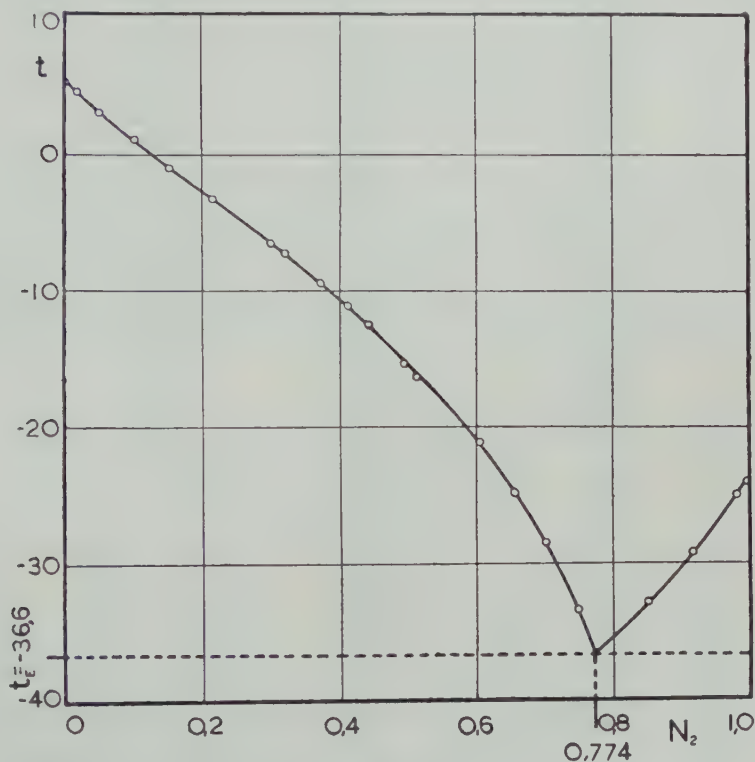



Fig. 1.

spondono alle coppie di valori che figurano nella prima e terza colonna della tabella I.

La temperatura e la composizione eutettiche risultano rispettivamente eguali a —36,6°C e 0,774.

Quanto alla temperatura di fusione del pirrolo puro il valore da noi trovato, —23,54°C, è in buon accordo con il valore trovato da F. P. McCullough e G. Waddington [3], —23,42, sperimentando con molta accuratezza su campioni di pirrolo ripetutamente distillati sotto vuoto fino a costanza del punto di gelo. Nella letteratura sono riportati altri due valori del punto di fusione del pirrolo i quali differiscono in modo inconsueto tra loro e rispetto ai valori sopra citati: S. N. Vinogradov e R. Linnell [4] riportano —34°C, mentre M. J. Timmermans e Mme Hennaut-Roland [5] riportano —18°C.

TABELLA I

N_2	m	p.f	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$
0	0	5,365	0	5,125
0,003910	0,05075	5,120	0,245	4,827
007743	0,09991	4,915	0,450	4,504
013259	0,17127	4,665	0,698	4,075
019470	0,25820	4,442	0,923	3,575
0517	0,6975	2,960	2,403	3,443
1017	1,4490	0,995	4,370	3,016
1507	2,3790	— 1,120	6,485	2,726
2156	3,5206	— 3,430	8,795	2,498
3001	5,4889	— 6,600	11,965	2,180
3186	6,0012	— 7,320	12,685	2,114
3729	7,6138	— 9,475	14,840	1,949
4115	8,9532	— 11,100	16,465	1,839
4423	10,1537	— 12,482	17,847	1,758
4958	12,5908	— 15,382	20,747	1,648
5123	13,4523	— 16,385	21,750	1,617
6061	19,6980	— 21,055	26,420	1,341
6561	24,4280	— 24,706	30,071	1,231
7026	30,2553	— 28,559	33,924	1,121
7502	38,4486	— 33,430	38,795	1,009
8529	—	— 32,920	—	—
9174	—	— 29,045	—	—
9854	—	— 24,970	—	—
9861	—	— 24,863	—	—
9893	—	— 24,489	—	—
9932	—	— 24,135	—	—
1,000	—	— 23,545	—	—

I coefficienti di attività del soluto sono stati calcolati con la equazione:

$$(1) \quad \log \gamma_2 = {}^{-}0{,}4343\, j - 0{,}4343 \int_0^m \frac{j}{m}\, dm + 0{,}00051152 \int_0^m \frac{\vartheta}{m}\, d\vartheta + \\ + 0{,}00000257 \int_0^m \frac{\vartheta^2}{m}\, d\vartheta$$

ricavata per le soluzioni benzeniche, e già riportata in una nota precedente [6]. Il coefficiente osmotico j che compare nella (1) è definito dalla relazione:

$$j = 1 - \frac{\vartheta}{\lambda m},$$

dove λ ha il significato di abbassamento molare limite:

$$\lambda = \lim_{m \to 0} \frac{\vartheta}{m} = 5{,}125.$$

Per eseguire il calcolo degli integrali che compaiono nella (1) ci si trova di fronte alla difficoltà della incertezza dei valori di $\frac{\vartheta}{m}$ e di $\frac{j}{m}$ per le molalità estremamente basse in corrispondenza delle quali è maggiore l'incertezza sui valori di ϑ. La difficoltà è stata superata ricavando, col metodo dei minimi quadrati, relativamente alle quattro concentrazioni più basse, la formula di interpolazione:

$$\frac{\vartheta}{m} = 5{,}117 - 6{,}013\, m.$$

Il termine 5,117 che compare in questa formula rappresenta $\lim_{m \to 0} \frac{\vartheta}{m}$ ed è in buon accordo con il valore dell'abbassamento molare limite, 5,125, sopra riportato.

Nella tabella II figurano tutti gli elementi necessari al calcolo della formula (1) ottenuti per interpolazione e per integrazione grafica; nella penultima colonna figurano i valori γ_2 dei coefficienti di attività riferiti alla molalità, mentre nell'ultima colonna si hanno i valori dei coefficienti razionali γ_{N_2} di attività, riferiti alla frazione molare.

TABELLA II

m	j	$\int_0^m \frac{j}{m}\, dm$	$\int_0^m \frac{\vartheta}{m}\, d\vartheta$	$\int_0^m \frac{\vartheta^2}{m}\, d\vartheta$	$-\log \gamma_2$	γ_2	γ_{N_2}
0		0	0	0	—	1	1
0,05075	0,0582	0,05991	1,203	0,12	0,0506	0,8900	0,8935
0,09991	1213	11806	2,132	0,41	1028	7892	7954
0,17127	2049	20244	3,180	0,99	1753	6741	6831
0,25820	3025	30514	4,083	1,74	2618	5473	5583
0,69750	3282	64392	9,515	10,77	4172	3826	4034
1,4490	4115	91219	15,809	32,31	5667	2712	3019
2,3790	4681	1,12929	21,837	65,62	6823	2078	2464
3,5206	5126	1,37171	27,797	111,82	8038	1572	2004
5,4889	5746	1,61814	35,120	187,90	9337	1165	1664
6,0012	5875	1,67004	36,657	206,94	9612	1093	1605
7,6138	6197	1,81453	41,032	267,28	1,0354	0922	1470
8,9532	6412	1,91699	44,120	315,87	1,0877	0817	1388
10,1537	6570	1,99874	46,621	359,06	1,1286	0744	1334
12,5908	6784	2,14326	51,536	454,04	1,1978	0634	1258
13,4523	6845	2,18840	53,136	488,16	1,2192	0604	1239
19,6980	7383	2,46445	60,024	504,59	1,3589	0438	1112
24,4280	7598	2,62669	64,807	518,01	1,4363	0366	0950
30,2553	7813	2,79218	69,353	532,48	1,5151	0305	1026
38,4486	8031	2,98308	74,516	551,15	1,6049	0248	0993

L'andamento fortemente decrescente dei coefficienti di attività al cre-

scere del contenuto di pirrolo nelle soluzioni può essere attribuito a due cause concomitanti:

1) associazione del pirrolo con formazione di dimeri secondo quanto esposto in una nota precedente nella quale si mette a calcolo la costante di questo equilibrio [7];

2) deviazione del sistema dalla idealità attribuibile alla interazione soluto-solvente [8].

A rigore si dovrebbe tener conto anche della influenza della temperatura in quanto le soluzioni, quando aumenta la concentrazione, gelano a temperature sempre più basse; questo effetto è indubbiamente meno rilevante degli altri due.

La impossibilità di discriminare la influenza che ciascuno di questi fattori esercita sul coefficiente di attività, non permette di calcolare le costanti termodinamiche relative a ciascuno degli equilibri di associazione.

Napoli, Istituti di Chimica Fisica e di Chimica Generale dell'Università. Centro Studi Chimica Applicata del C.N.R., marzo 1959.

RIASSUNTO. — Si riportano i risultati di misure di punto di gelo condotte sul sistema pirrolo-benzene nell'intervallo $0 \leqslant N_2 \leqslant 1$, in base alle quali si è costruito il relativo diagramma di stato che permette di individuare la temperatura e la composizione eutettica.

Si determina il punto di fusione del pirrolo puro e lo si mette a confronto con i pochi valori già esistenti nella letteratura. In corrispondenza delle soluzioni di pirrolo in benzene, sono stati calcolati i coefficienti di attività del soluto.

SUMMARY. — Freezing points of pyrrole-benzene mixtures are reported, mole fraction being varied between zero and unity. Phase diagram showing eutectic point has been drawn. The measured freezing temperature of pure pyrrole is compared with the few values previously reported in the literature.

Activity coefficients of pyrrole up to the eutectic point, have been calculated.

BIBLIOGRAFIA

[1] L. JANNELLI e P. GIORDANO ORSINI. Gazz. Chim. It., **89** (1959).
[2] L. JANNELLI e P. GIORDANO ORSINI. Gazz. Chim. It., **89** (1959).
[4] S. N. VINOGRADOW and R. H. LINNELL. J. Chem. Phys., **23**, 93 (1955).
[4] S. N. VINOGRADOW and R. H. LINNELL. *The system pyridine-pyrrole and the association of pyrrole*. J. Chem. Phys., **23**, 93 (1955).
[5] M. J. TIMMERMANS et M.me HENNAUT-ROLAND. J. Chim. Phys., **52**, 223 (1955).
[6] L.c. in [1].
[7] L.c. in [2].
[8] N. FUSON, P. PINEAU et M. L. JOSIEN. J. Chim. Phys., **55**, 454 (1958).

Sintesi dell' acido citopirrolico. *)

Nota del Dott. **Mario Piattelli,**
presentata dal socio corrispondente **R. A. Nicolaus.**

(Adunanza del dì 4 aprile 1959)

L'ossidazione permanganica in ambiente alcalino della porfirina *a* conduce alla formazione di tre acidi pirrolici che, come è stato riportato in precedenti note [1], sono identificabili con gli acidi 3-metil-2,4,5-pirroltricarbonico (I), 3-metil-4-propionico-2,5-pirroldicarbonico (II) e 3-propionico-2,4,5-pirroltricarbonico (III)

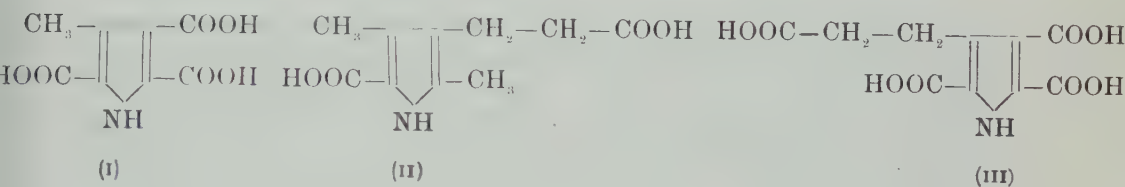
CH_3- / $-COOH$ / $HOOC-$ / $-COOH$ / NH

(I)

CH_3- / $-CH_2-CH_2-COOH$ / $HOOC-$ / $-CH_3$ / NH

(II)

$HOOC-CH_2-CH_2-$ / $-COOH$ / $HOOC-$ / $-COOH$ / NH

(III)

Quest'ultimo, non ancora descritto in letteratura e da noi denominato « acido citopirrolico », presentava un interesse particolare, in quanto non era mai stato rinvenuto tra i prodotti di degradazione di porfirine naturali; il suo ritrovamento nella miscela di composti ottenibili per ossidazione della porfirina *a* dimostra la presenza in questa sostanza di un nucleo pirrolico la cui struttura si discosta da quella degli altri nuclei presenti nelle porfirine naturali fino ad oggi studiate.

L'acido (III) è stato preparato secondo il seguente schema sintetico:

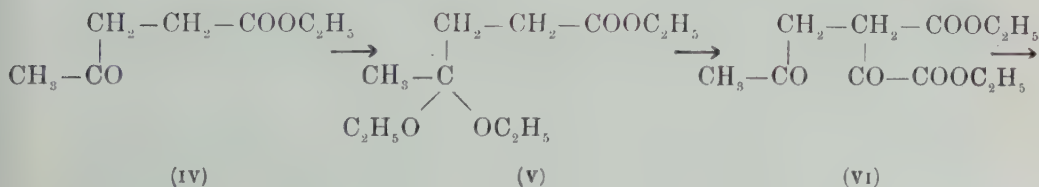
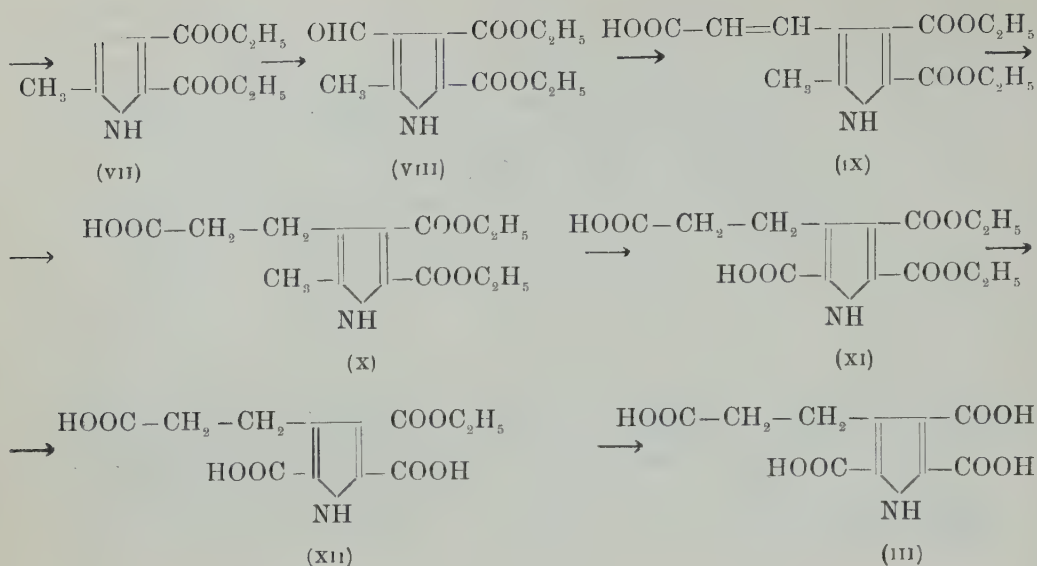
$$CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOC_2H_5 \;\text{(IV)} \longrightarrow CH_3-C(OC_2H_5)_2-CH_2-CH_2-COOC_2H_5 \;\text{(V)} \longrightarrow CH_3-CO-CH(CO-COOC_2H_5)-CH_2-COOC_2H_5 \;\text{(VI)} \longrightarrow$$

(IV) (V) (VI)

*) Lavoro eseguito col contributo del C.N.R.

$\longrightarrow$ CH$_3$—[pyrrole]—COOC$_2$H$_5$, —COOC$_2$H$_5$; NH (VII) $\longrightarrow$ OHC—[pyrrole]—COOC$_2$H$_5$; CH$_3$—, —COOC$_2$H$_5$; NH (VIII) $\longrightarrow$ HOOC—CH=CH—[pyrrole]—COOC$_2$H$_5$; CH$_3$—, —COOC$_2$H$_5$; NH (IX) $\longrightarrow$

$\longrightarrow$ HOOC—CH$_2$—CH$_2$—[pyrrole]—COOC$_2$H$_5$; CH$_3$—, —COOC$_2$H$_5$; NH (X) $\longrightarrow$ HOOC—CH$_2$—CH$_2$—[pyrrole]—COOC$_2$H$_5$; HOOC—, —COOC$_2$H$_5$; NH (XI) $\longrightarrow$

$\longrightarrow$ HOOC—CH$_2$—CH$_2$—[pyrrole] COOC$_2$H$_5$; HOOC—, —COOH; NH (XII) $\longrightarrow$ HOOC—CH$_2$—CH$_2$—[pyrrole]—COOH; HOOC—, —COOH; NH (III)

Il levulinato d'etile (IV) per azione dell'ortoformiato di etile si trasforma nel chetale (V) [2], che per reazione con ossalato di etile ed etossido di sodio in ambiente di etere anidro fornisce il 2-etossalil-4-chetovalerato di etile (VI) [2]. Quest'ultimo, ciclizzato con ammoniaca, dà luogo alla formazione del 2-metil-4,5-dicarbetossipirrolo (VII); le rese di questa reazione, con opportune modifiche delle condizioni sperimentali, sono assai superiori (60,5%) a quelle riportate in letteratura (24%) [2].

Dal pirrolo (VII), per formilazione con dimetilformammide e ossicloruro di fosforo [3], si perviene al 2-metil-3-formil-4,5-dicarbetossipirrolo (VIII), da cui, per reazione con acido malonico in presenza di piperidina, si ottiene l'acido 2-metil-4,5-dicarbetossi-3-pirrolacrilico (IX). Tale acido, che cristallizza da etanolo in laminette di color giallo chiaro p.f. 240-241°, viene quantitativamente idrogenato in soluzione di alcool etilico e in presenza di carbone palladiato ad acido 2-metil-4,5-dicarbetossi-3-pirrolpropionico (X), che cristallizza da tetracloruro di carbonio in aghi incolori p.f. 121-123°.

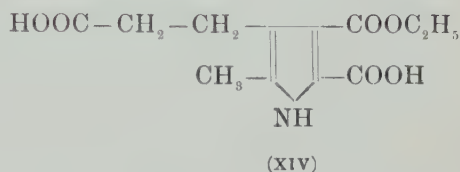
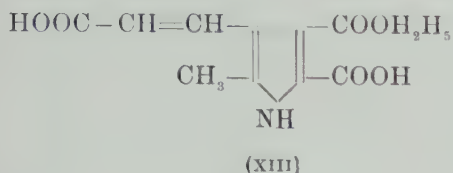
L'ossidazione del gruppo metilico, eseguita con bromo e cloruro di solforile in soluzione di acido acetico, ha permesso l'ottenimento dell'acido 3-propionico-4,5-dicarbetossi-2-pirrolcarbonico (XI), cristallizzabile da acetato di etile in tozzi aghi incolori p.f. 198-200°.

Per cauta idrolisi del diestere (XI) con un lieve eccesso di idrossido di sodio 0,1N, si ottiene l'acido 3-propionico-4-carbetossi-2,5-pirroldicarbonico (XII) che, dopo cristallizzazione da acido acetico, si presenta in sottili aghi incolori p.f 227-228°; esso può essere agevolmente idrolizzato con un eccesso di idrossido di sodio 2N, ottenendosi così infine l'acido 3-propionico-2,4,5-pirroltricarbonico (III).

L'acido (III), che può ottenersi direttamente dal diestere (XI) per saponificazione totale, cristallizza da acqua in lunghi aghi incolori (triidrato); non ha un punto di fusione, ma incomincia a imbrunire a circa 250°, decomponendosi progressivamente con l'aumentare della temperatura.

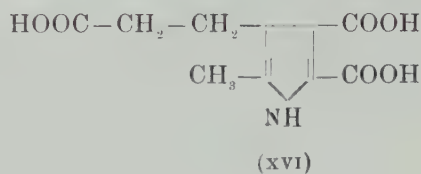
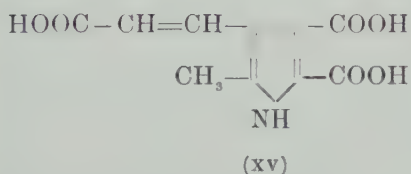
Analogamente a (XI), anche i diesteri (IX) e (X) si lasciano facilmente saponificare nella posizione α, fornendo rispettivamente l'acido 2-metil-3-acrilico-4-carbetossi-5-pirrolcarbonico (XIII) e 2-metil-3-propionico-4-carbetossi-5-pirrolcarbonico (XIV)

HOOC – CH=CH— —$COOH_2H_5$
CH_3— —COOH
NH
(XIII)

HOOC – CH_2 – CH_2— —$COOC_2H_5$
CH_3— —COOH
NH
(XIV)

L'acido (XIII) cristallizza da acido acetico in piccoli prismi di color giallo chiaro p.f. 286-287° (dec.), l'acido (XIV), dopo cristallizzazione da acido acetico acquoso, si presenta in sottili aghi incolori p.f. 215-216°.

Per completa idrolisi di (IX) e (X) si ottengono gli acidi 2-metil-3-acrilico-4,5-pirroldicarbonico (XV) e 2-metil-3-propionico-4,5-pirroldicarbonico (XVI)

HOOC – CH=CH— —COOH
CH_3— —COOH
NH
(XV)

HOOC – CH_2 – CH_2— —COOH
CH_3— —COOH
NH
(XVI)

L'acido (XV), pochissimo solubile in acqua e nei più comuni solventi organici, cristallizza da molto acido acetico in microscopici prismi p.f. 235-236° (dec.), l'acido (XVI) cristallizza anch'esso da acido acetico in aghi sottili p.f. 203-204° (dec.).

Tutti gli acidi pirrolici descritti reagiscono con soluzione di bicarbonato di sodio e danno un'intensa reazione di Ehrlich a caldo; questa reazione è positiva anche a freddo, ma solo dopo due o tre ore, per i composti (X), (XIV) e (XVI).

Cromatografati su carta, essi si possono rivelare, ad eccezione di (X) (infatti il composto, non avendo gruppi eliminabili con DZA, non può fornire alcuna colorazione sulla carta), spruzzando il foglio con il diazo dell'acido solfanilico e successivamente con NaOH N (reattivo che complessivamente è indicato con la sigla DZA).

Nella parte sperimentale viene descritta anche la preparazione dell'intermedio (VII), già noto, perchè opportune modifiche, come sopra è stato detto, permettono di ottenerlo con rese maggiori.

A completamento del lavoro si riportano gli spettri U.V. e I.R. dell'acido citopirrolico (Fig. 1).

Lo spettro I.R. è stato eseguito con spettrofotometro Perkin-Elmer

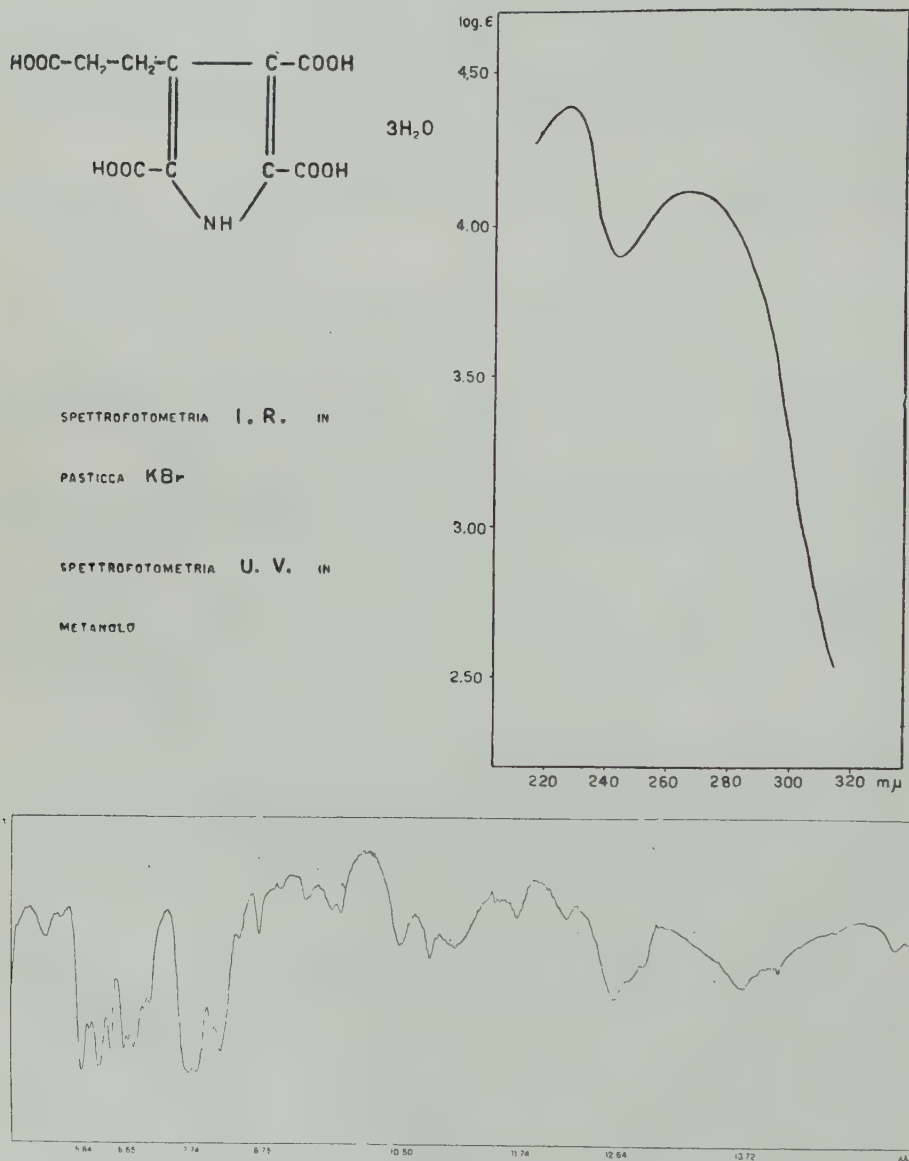



Fig. 1.

mod. 13 a doppio raggio in pasticca di KBr dal dott. R. Moccia dell'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Napoli. che qui si ringrazia.

Lo spettro U.V. è tipico degli acidi 2,3,5-pirroltricarbossilici [4]; per

quanto concerne lo spettro I.R., la banda a 5,84 μ è probabilmente assegnabile al >C=O della catena propionica, quella a 6,65 μ all'anello pirrolico e infine quella a 6,83 μ a gruppi $—CH_2—$.

Parte sperimentale

2-metil-4,5-dicarbetossipirrolo (*VII*). — G. 56 di 2-etossalil-4-chetovalerato d'etile si disciolgono in 250 cc di etere e si aggiungono g. 40 di soluzione etanolica di NH_3 al 14%; si lascia in riposo per dieci minuti e dopo si evapora sotto vuoto il solvente riscaldando leggermente. Il residuo oleoso bruno viene addizionato di una soluzione, preparata a parte, di g. 19 di carbonato ammonico commerciale in 90 g. di acido acetico, e si riscalda a ricadere per quindici minuti. Dopo raffreddamento si versa la miscela di reazione in un litro di soluzione al 15% di carbonato sodico. Si estrae quattro volte con etere impiegando in totale un litro di solvente: gli estratti eterei riuniti si seccano su $MgSO_4$, si allontana il solvente per distillazione a pressione ambiente e l'olio bruno residuo si distilla sotto vuoto. A 154-155°/0,6-0,7 mm. Hg si raccolgono, dopo pochissime teste, g. 31 (60,5% del teorico) di prodotto liquido, debolmente colorato in giallo, che rapidamente solidifica in massa cristallina. Esso fonde a 55-59° e può essere impiegato tal quale nella successiva operazione. Cristallizzato da etere di petrolio, fonde a 60-61°C.

Acido 2-metil-4,5-dicarbetossi-3-pirrolacrilico (*IX*). — G. 20 dell'aldeide (VIII), ottenuta per formilazione di (VII) con dimetilformammide e ossicloruro di fosforo, si disciolgono a caldo in 30 cc di piperidina, si aggiungono g. 8,5 di acido malonico e si riscalda la miscela su bagnomaria bollente fino a completamento della reazione, il che è rivelato dalla cessazione dello sviluppo di anidride carbonica; sono necessarie circa dieci ore. Dopo completo raffreddamento, la miscela di reazione, che si presenta come un liquido limpido colorato in bruno chiaro ed estremamente viscoso, viene disciolta in 1000 cc di idrossido di sodio N/10. La soluzione ottenuta, dopo eventuale filtrazione per allontanare piccole quantità di materiale in sospensione, si acidifica nettamente al Congo con HCl concentrato. Si ottiene un precipitato leggero, di colore giallo chiaro, che viene raccolto su buchner e lavato con acqua. Dopo essiccamento sotto vuoto il prodotto grezzo pesa g. 21 e fonde a 230-234°C; esso contiene ancora un pò dell'aldeide di partenza, dalla quale lo si può agevolmente liberare per cristallizzazione da etanolo. Si ottengono così g. 17 (72,5% del teorico) di (IX) in lamine di color giallo chiaro p.f. 240-241°. Il colore permane anche dopo ripetute (tre) cristallizzazioni dallo stesso solvente.

Da etanolo acquoso cristallizza in lunghi aghi; da poco acido acetico in lamine rombiche.

Assai poco solubile in acqua, acetato d'etile, benzene anche all'ebollizione.

In soluzione di bicarbonato di sodio riduce rapidamente il permanganato di potassio.

Su carta Whatman N. 1 ha i seguenti R_f :

Butanolo-Acido acetico-Acqua	=	0,90
Etanolo-NH_3-Acqua	=	0,82

Appena spruzzato con DZA fornisce una macchia arancione.

All'analisi:

trovato % :	C 57,05	H 5,81
per $C_{14}H_{17}O_6N$ calcolato % :	C 56,94	H 5,80

Acido 2-metil-3-acrilico-4-carbetossi-5-pirrolcarbonico (*XIII*). — G. 1 di (IX) vengono disciolti in 75 cc di NaOH N/10 e la soluzione bollita a ricadere per 15 minuti. Dopo raffreddamento, per acidificazione al Congo con HCl conc. si ha un precipitato giallo chiaro colloidale, che viene raccolto e lavato per centrifugazione. Si ottengono g. 0,83 (resa 91,7% del teorico) di (XII), già cromatograficamente puro, che cristallizzato da acido acetico si presenta in piccoli prismi di color giallo chiaro, p.f. 286-287° (dec.).

Scarsamente solubile anche a caldo in acqua, da cui cristallizza in prismetti, pochissimo solubile in acetato d'etile e praticamente insolubile in benzene. Riduce prontamente il permanganato alcalino.

Su carta Whatman N. 1 ha i seguenti R_f :

Butanolo-Acido acetico-Acqua	=	0,81
Etanolo-NH_3-Acqua	=	0,54

Con DZA dà una macchina blu-viola che col tempo vira al bruno. All'analisi:

trovato % :	C 53,70	H 5,10
per $C_{12}H_{13}O_6N$ calcolato % :	C 53,93	H 4,90

Acido 2-metil-3-acrilico-4,5-pirroldicarbonico (*XV*). — G. 1 di (IX) vengono disciolti in 12 cc di NaOH 2 N e la soluzione si bolle a ricadere per due ore. Dopo raffreddamento si acidifica con HCl conc. e si raccoglie su buchner il precipitato rossiccio. Si ottengono g 0,77 (resa 95% del teorico) di (IX), che può essere purificato sciogliendolo a caldo in molto acido acetico: per raffreddamento si separa in polvere microcristallina, p.f. 235-236° (dec.).

Pochissimo solubile in acqua, etanolo, acetato d'etile, benzene anche a caldo. Reagisce rapidamente con permanganato in soluzione alcalina.

Su carta Whatman N. 1 ha i seguenti R_f :

Butanolo-Acido acetico-Acqua	=	0,44
Etanolo-NH_3-Acqua	=	0,27

Con DZA fornisce una macchia blu-viola, che col tempo vira al bruno arancio.

All'analisi:

trovato % :	C 49,86	H 3,94
per $C_{10}H_9O_6N$ calcolato % :	C 50,21	H 3,79

Acido 2-metil-4,5-dicarbetossi-3-pirrolpropionico (*X*). — G. 10 di (IX), disciolti in un litro di etanolo, vengono idrogenati a temperatura e pressione ambiente in presenza di g. 1 di carbone palladiato. Dopo circa due ore è stata assorbita la quantità teorica di idrogeno e la riduzione è terminata. Si filtra per allontanare il catalizzatore e il liquido limpido, incolore, viene portato a secchezza. Il residuo bianco, cristallino, del peso di g. 10 (99,5% del teorico), è costituito da (X) già praticamente puro. Per cristallizzazione da tetracloruro di carbonio si ottiene in aghi incolori, p.f. 121-123°; cristallizza bene anche da benzene (aghi) e dall'acqua (aghi). È alquanto solubile in acetato d'etile, anche a freddo; non riduce il permanganato alcalino.

Col diazo dell'acido solfanilico non dà su carta alcuna colorazione.

All'analisi:

trovato % :	C 56,26	H 6,32
per $C_{14}H_{19}O_6N$ calcolato % :	C 56,56	H 6,44

Acido 2-metil-3-propionico-4-carbetossi-5-pirrolcarbonico (*XIV*). — Si prepara con rese del 99%, in maniera analoga a (XIII). Cristallizza da molta acqua in prismetti incolori, da etanolo in aghi sottili riuniti in ciuffi, da acido acetico acquoso in aghi, da acetato di etile in piccoli prismi. Alquanto solubile in acido acetico anche a freddo, quasi insolubile in benzene. P.f. 215-216°.

Su carta Whatman N. 1 ha i seguenti R_f :

Butanolo-Acido acetico-Acqua	=	0,91
Etanolo-NH_3-Acqua	=	0,52

Il colore fornito col rivelatore è arancio.

All'analisi:

trovato %	: C 53,80	H 5,68
per $C_{12}H_{15}O_6N$ calcolato %	: C 53,53	H 5,62

Acido 2-metil-3-propionico-4,5-pirroldicarbonico (*XVI*). — Si ottiene con rese del 92% in maniera analoga a (XV). Cristallizza da molta acqua in lamine, da acido acetico in aghi sottili, p.f. 203-204° (dec.). Da etanolo cristallizza in piccoli prismi, ma in questo solvente è alquanto solubile anche a freddo; è quasi insolubile in acetato d'etile e in benzene, anche all'ebollizione.

Su carta Whatman N. 1 ha i seguenti R_f :

Butanolo-Acido acetico-Acqua	=	0,63
Etanolo-NH_3-Acqua	=	0,51

Con DZA macchia di colore giallo.
All'analisi:

trovato %	: C 49,52	H 4,73
per $C_{10}H_{11}O_6N$ calcolato %	: C 49,79	H 4,60

Acido 3-propionico-4,5-dicarbetossi-2-pirrolcarbonico (*XI*). — G. 7 di (X) sciolti in 50 cc di acido acetico glaciale e 10 cc di anidride acetica vengono addizionati a temperatura ambiente di 3,8 g. di bromo e successivamente di 14 g. di cloruro di solforile. Si ha sviluppo di calore e si ottiene un liquido di colore rosso arancio, che viene lasciato in riposo per 12 ore in ghiacciaia. Si diluisce successivamente con acqua fino a incipiente precipitazione, si riscalda per 20 minuti a 60°C, si lascia raffreddare, si porta con acqua a un volume di 500 cc e si estrae quattro volte con 100 cc di etere. Gli estratti eterei riuniti vengono essiccati su $MgSO_4$, e per allontanamento del solvente si ottengono g. 4 di prodotto grezzo, che cristallizzato da acetato di etile, fornisce g. 3,6 (46,5% del teorico) di (XI) cromatograficamente puro, in tozzi aghi incolori, p.f. 198-200°C. Anche da acqua cristallizzata in aghi. Molto solubile in etanolo e in acido acetico anche a freddo, insolubile in benzene.

Su carta Whatman N. 1 ha i seguenti R_f :

Butanolo-Acido acetico-Acqua	=	0,90
Etanolo-NH_3-Acqua	=	0,70

Con DZA fornisce una macchia di colore giallo.
All'analisi:

trovato %	: C 51,21	H 5,29
per $C_{11}H_{17}O_8N$ calcolato %	: C 51,37	H 5,24

Acido 3-propionico-4-carbetossi-2,5-pirroldicarbonico (*XII*). — Si prepara con rese quantitative per cauta idrolisi di (XI) operando in maniera analoga

per quanto descritto per (XIII). Il prodotto così ottenuto, già cromatograficamente puro, cristallizza da acido acetico in sottili aghi incolori, p.f. 227-228°C.

Può essere cristallizzato anche da molta acqua (aghi sottili riuniti in ciuffi), da poco etanolo (aghi), da acetato di etile (aghi). Insolubile in benzene anche a caldo.

Su carta Whatman N. 1 ha i seguenti R_f :

Butanolo-Acido acetico-Acqua	=	0,83
Etanolo-NH_3-Acqua	=	0,36

Dopo sviluppo con DZA, macchia rosso-viola.
All'analisi:

trovato %	: C 45,23	H 4,84
per $C_{12}H_{13}O_8N.H_2O$ calc. %	: C 45,43	H 4,77

Acido 3-propionico-2,4,5-pirroltricarbonico (III). — Può ottenersi per idrolisi tanto del diestere (XI) che del monoestere (XII) operando in condizioni identiche.

G. 1 di (XI) vengono disciolti in 12 cc di NaOH 2 N e la soluzione viene mantenuta all'ebollizione per due ore. Dopo raffreddamento si acidifica nettamente al Congo con HCl conc. e si lascia in frigorifero per alcune ore la soluzione; l'acido (III), che si separa lentamente allo stato cristallino, viene raccolto su buchner e lavato con poca acqua ghiacciata. Dopo essiccamento sotto vuoto su $CaCl_2$ si ottengono g. 0,83 di prodotto colorato in bruno chiaro, che viene purificato per cristallizzazione da poca acqua. Si ottengono g. 0,75 (74,7% del teoretico) di (III), cromatograficamente puro, in sottili aghi incolori. Per riscaldamento incomincia a imbrunire a circa 250° e si decompone progressivamente a temperature superiori, senza fondere fino a 350°C.

Alquanto solubile in etanolo freddo, poco in acido acetico e in acetato di etile, insolubile in benzene anche a caldo.

Su carta Whatman N. 1 ha i seguenti R_f :

Butanolo-Acido acetico-Acqua	=	0,46
Etanolo-NH_3-Acqua	=	0,24
Propanolo-NH_3 33%-Acqua (60-30-10)	=	0,13
Propanolo-NH_3 33%-Acqua (80-4-16)	=	0,00

Dopo sviluppo con DZA, macchia di colore viola.
All'analisi:

trovato %	: C 37,29	H 4,69
per $C_{10}H_9O_8N.3H_2O$ calc. %	: C 36,93	H 4,65

Cromatografia su carta

Tutte le cromatografie sono state eseguite su carta Whatman N. 1, con tecnica discendente. Il cammino medio percorso dal solvente è stato di 25 cm. circa.

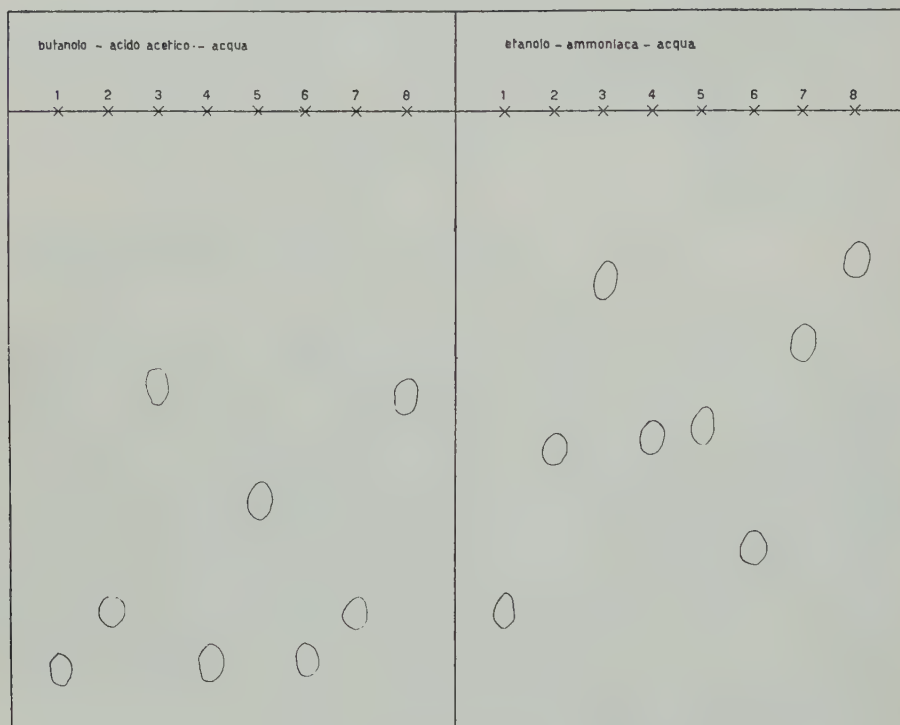



Fig. 2.

1 = Acido 2-metil-4,5-dicarbetossi-3-pirrolacrilico (IX).
2 = Acido 2-metil-3-acrilico-4-carbetossi-5-pirrolcarbonico (XIII).
3 = Acido 2-metil-3-acrilico-4,5-pirroldicarbonico (XV).
4 = Acido 2-metil-3-propionico-4-carbetossi-5-pirrolcarbonico (XIV).
5 = Acido 2-metil-3-propionico-4,5-pirroldicarbonico (XVI).
6 = Acido 3-propionico-4,5-dicarbetossi-2-pirrolcarbonico (XI).
7 = Acido 3-propionico-4-carbetossi-2,5-pirroldicarbonico (XII).
8 = Acido 3-propionico-2,4,5-pirroltricarbonico (III).

I vari acidi (che sono stati portati su carta come sali d'ammonio) si visualizzano spruzzando il cromatogramma prima con una soluzione diluita di sale di diazonio dell'acido solfanilico e successivamente con soluzione di idrossido di sodio N.

Le fasi mobili solitamente usate sono state le seguenti:

Butanolo-Acido acetico-Acqua (60-15-25)
Etanolo-NH_3 33%-Acqua (80-4-16)

Nel corso della sintesi descritta si è fatto frequentemente ricorso all'analisi cromatografica, soprattutto come criterio di purezza dei composti preparati (Fig. 2).

I valori degli R_f sopra riportati sono puramente indicativi.

Napoli, Istituto di Chimica Organica dell'Università.

BIBLIOGRAFIA

[1] Piattelli M., Nicolaus R. A. *Sulla struttura della porfirina a.* Nota I. Rend.Acc. Sc. fis. e mat., s. 4ª, vol. XXVI. Napoli, 1959. — Piattelli M., Nicolaus R. A. *Sulla struttura della porfirina a.* Nota II. Rend Acc. Sc. fis. e mat., s. 4ª, vol. XXVI. Napoli, 1959.

[2] Jones R. G. *2,3-Furan, Pyrrole and Thiophenecarboxylic Acids.* J. Am. Chem. Soc., **77**, 4069, 1955.

[3] Nicolaus R. A., Mangoni L. *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota VIII. Annali di Chimica, **46**, 865, 1956.

[4] Panizzi L., Nicolaus R. *Ricerche sulle melanine.* Gazz. Chim. Ital., **82**, 435, 1952.

Riassunto. — Viene descritta la sintesi dell'acido citopirrolico, caratteristico prodotto di demolizione della porfirina *a*.

Esso è stato preparato a partire dal 2-metil-3-formil-4,5-dicarbetossipirrolo per condensazione con acido malonico ad acido 2-metil-4,5-dicarbetossi-3-pirrolacrilico, successiva riduzione ad acido 2-metil-4,5-dicarbetossi-3-pirrolpropionico e trasformazione di questo ultimo ad acido 3-propionico-4,5-dicarbetossi-2-pirrolcarbonico per azione di bromo e cloruro di solforile. La saponificazione alcalina di questo diestere fornisce infine l'acido citopirrolico.

Summary. — Synthesis of cytopyrrolic acid, previously identified as oxydation product of porphyrin *a*, is described.

2-methyl-3-formyl-4,5-dicarbethoxypyrrole condenses with malonic acid to form 2-methyl-4,5-dicarbethoxy-3-pyrroleacrilic acid which is hydrogenated to 2-methyl-4,5-dicarbethoxy-3-pyrrolepropionic acid. Oxydation of the methyl group by means of bromine and sulphuryl chloride yields 3-propionic-4,5-dicarbethoxy-2-pyrrolecarboxylic acid; by hydrolysis of this diester, cytopyrrolic acid (3-propionic-2,4,5-pyrroletricarboxylic acid) is obtained.

L' acido 3-(α-ossietil)-4 metil-2.5-pirroldicarbonico nell' ossidazione dell' ematoporfirina IX.

Nota del socio corrispondente **Rodolfo Alessandro Nicolaus** *e dei dottori* **Mario Dubini** *e* **Rosario Nicoletti**

(Adunanza del dì 4 aprile 1959)

Come è noto da lavori precedenti [1]), l'ossidazione permanganica in ambiente alcalino delle porfirine porta all'ottenimento di miscele di acidi pirrolici facilmente identificabili per cromatografia su carta. Per completare le ricerche condotte in questo campo, mancava lo studio di una porfirina con-

CH_3 — CHOH—CH_3 CH_3 — CH OH —CH_3

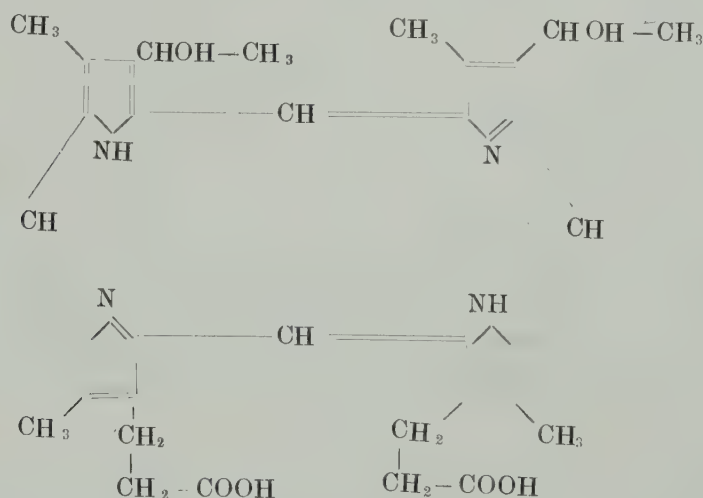
NH — CH = N

CH   CH

N — CH = NH

CH_3 CH_2 CH_2 CH_3

CH_2 - COOH CH_2—COOH

---

[1]) R. A. Nicolaus, L. Mangoni e L. Caglioti. *Acidi pirrolici nella ossidazione delle porfirine.* Ann. di Chimica, **46**, 793, 1956. — R. A. Nicolaus e R. Nicoletti. *Sull'ossidazione cromica delle feoforbidi.* Ann. di Chimica, **47**, 87, 1957. — R. A. Nicolaus, L. Mangoni e R. Nicoletti. *Altri acidi pirrolici nell'ossidazione delle porfirine.* Ann. di Chimica, **47**, 178, 1957. — R. A. Nicolaus, L. Mangoni e L. Caglioti. *Pyrrolic acids in porphyrin oxidation.* Nature, **179**, 41, 1957. — R. A. Nicolaus e R. Nicoletti *Acido 4-acetico-3-propionico-2,5-pirroldicarbonico nell'ossidazione dell'uroporfirina.* La Ricerca Scientifica, **5**, 1527, 1957. — R. A. Nicolaus e L. Mangoni. *Riconoscimento del gruppo —CHO nelle porfirine.* Ann. di Chimica, **48**, 400, 1958. — M. Piattelli e R. A. Nicolaus. *Sulla struttura della Porfirina « a ».* Nota I. Rend. Acc. Sc. fis. e mat., S. 4ª, **26**, 1959. — M. Piattelli e R. A. Nicolaus. *Sulla struttura della porfirina « a ».* Nota II. Rend. Acc. Sc. fis. e mat., S. 4ª, **26**, 1958.

tenente un gruppo —$CHOH\text{-}CH_3$. È stata perciò presa in esame l'ematoporfirina IX [2]) allo scopo di vedere se sottoponendola all'ossidazione permanganica in ambiente alcalino e in condizioni controllate, fosse possibile individuare l'acido 3-(α-ossietil)-4-metil-2,5-pirroldicarbonico (IV) assieme allo acido 3-propionico-4-metil-2,5-pirroldicarbonico (II).

L'ematoporfirina IX è stata preparata dall'emina secondo le indicazioni di FISCHER [3]) e ossidata con permanganato nelle solite condizioni consumando 6,5 cc di $KMnO_4$ al 3% per 55 mg di ematoporfirina.

Nella fig. 1 sono riportate le cromatografie discendenti su carta Whatman N. 1, in vari solventi, della miscela degli acidi pirrolici naturali e dei campioni sintetici. Come si può notare, oltre all'acido (II), l'ematoporfirina IX fornisce, dopo ossidazione, l'ossiacido (IV) (facilmente individuabile poichè con DZA dà una colorazione azzurro-violetta), il chetoacido (III) (proveniente dall'ossidazione della funzione alcoolica) e in piccolissima quantità anche l'acido tricarbossilico (I), come prodotto di ulteriore ossidazione dell'acido (III).

La sintesi dell'acido 3-(α-ossietil)-4-metil-2,5-pirroldicarbonico si è dimostrata oltremodo laboriosa. Il prodotto di partenza più accessibile è risultato l'acido (IV) che è stato sottoposto a riduzione con isopropilato di alluminio e con lega Ni-Al in ambiente alcalino, ottenendo però rese estremamente basse in ossiacido. Risultati più soddisfacenti furono ottenuti con $NaBH_4$. Il chetoacido (III) (g 1,7) fu sciolto in NaOH 0,1 N e scaldato a ricadere per 2 ore con $NaBH_4$ (510 mg). Dopo cauta acidificazione con HCl fu estratto con etere. Il solido polveroso ottenuto per evaporazione del solvente conteneva ancora del prodotto di partenza, perciò venne riscaldato per altre 2 ore con $NaBH_4$. Acidificato con acido acetico, per aggiunta di acetato di piombo fu possibile isolare il sale di piombo dell'acido pirrolico. Per trattamento con acido solforico diluito, in quantità stechiometrica, e successiva estrazione con etere, fu isolato un solido amorfo incolore che fonde a 202° con decomposizione. Non dà precipitato con la 2,4-dinitrofenilidrazina e alla cromatografia su carta presenta una macchia unitaria (fig. 1).

Non è stato possibile da questo solido ottenere dei derivati meglio caratterizzabili in quanto si altera molto facilmente. È solubile in alcool, diossano, acqua; insolubile in benzolo, toluolo, etere di petrolio. All'analisi ha fornito i seguenti risultati:

	trov. %	C 50,34	H 4,88	N 6,59
per $C_9H_{11}O_5N$	calc. %	C 50,70	H 5,20	N 6,57

---

[2]) Per le notizie riguardanti il rinvenimento in natura di questa porfirina vedasi: R. LEMBERG. *Porphyrins in Nature*. « Progress in the Chemistry of Organic Natural products », Vol. 11, pag. 317.

[3]) FISCHER-ORTH. *Die Chemie des Pyrrols*, Vol. 2, pag. 423.

Nello spettro I.R. (fig. 2) (pastiglia di KBr) si possono individuare a 3425, 1266 e 1208 cm^{-1} bande attribuibili alla funzione alcoolica, mentre la

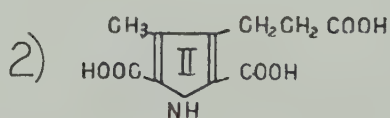
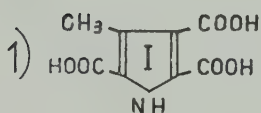
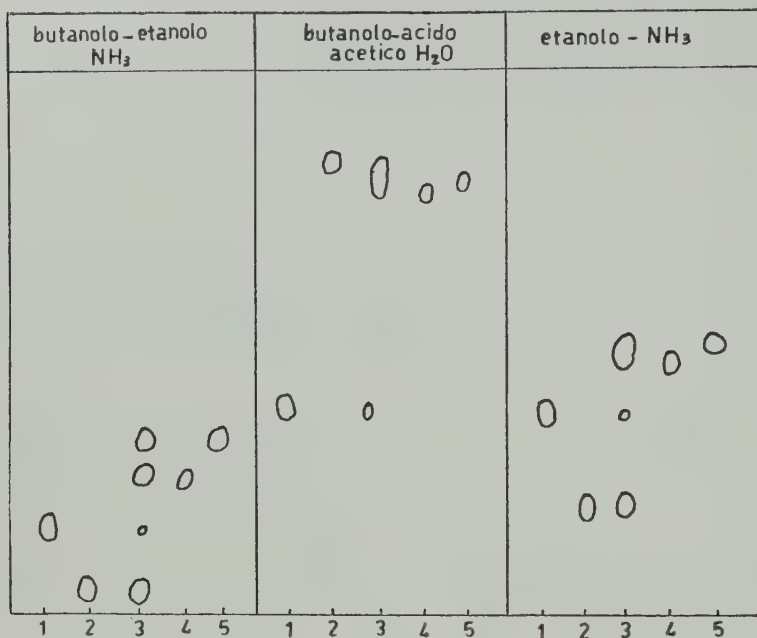
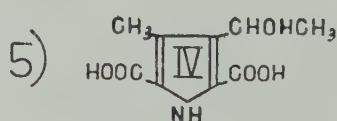
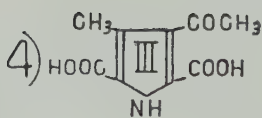



Fig. 1

presenza di una sola banda a 1712 cm^{-1} farebbe escludere che il prodotto contenga ancora dei gruppi chetonici.

Napoli, Istituto di Chimica Organica dell'Università.

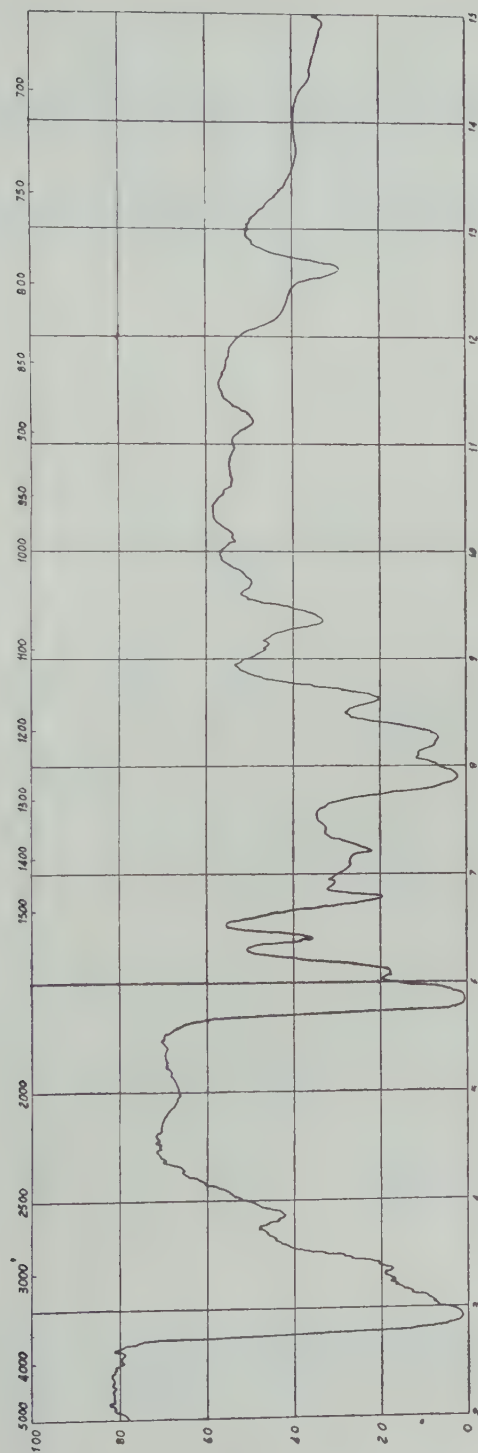



Fig 2

Uno di noi (M. D.) ringrazia il Professor Luigi Panizzi per avergli dato ospitalità nell'Istituto di Chimica Organica della Università di Roma.

Riassunto. — Per ossidazione dell'ematoporfirina (IX) viene riconosciuto fra i prodotti di degradazione, per la prima volta, l'acido 3-(α-ossietil)-4-metil-2,5-pirroldicarbonico (IV). Viene descritto un metodo per preparare il (IV).

Summary. — The 3-(α-oxyethyl)-4-methyl-2,5-pyrroledicarboxylic (IV) was found among the oxidation products of Haematoporphyrin IX. The synthesis of (IV) is described.

Sugli acidi pirrolcarbonici *)

Nota XIII - Sulla preparazione dell'acido 2,3,4,5-pirroltetracarbonico

Nota dei dottori **Achille Vitale** *e* **Mario Piattelli**
e del socio corrispondente **Rodolfo Alessandro Nicolaus**

(Adunanza del dì 4 aprile 1959)

In seguito all'identificazione cromatografica dell'acido 2,3,4,5-pirroltetracarbonico (I):

$$\begin{array}{c} HOOC-\!\!\!-\!\!\!-\;\;COOH \\ HOOC-\diagdown\!\diagup-COOH \\ NH \end{array}$$

(I)

tra i prodotti di demolizione ossidativa della sepiomelanina [1], si rendeva necessario condurre una serie di ricerche, attualmente in corso, su tale acido, e perciò di realizzare una sintesi per (I), che fosse più semplice di quella già precedentemente descritta [2].

A tale scopo si è tentata l'applicazione della sintesi di Knorr, nitrosando l'ossalacetato di etile e riducendo il nitrosocomposto con polvere di zinco in ambiente di acido acetico in presenza di un equivalente di ossalacetato di etile:

$$\begin{array}{c} C_2H_5OOC-CO \\ | \\ C_2H_5OOC-CH_2 \end{array} \xrightarrow{HNO_2} \begin{array}{c} C_2H_5OOC-CO \\ | \\ C_2H_5OOC-C{=}NOH \end{array} \xrightarrow{Zn+CH_3COOH} \begin{array}{c} C_2H_5OOC-C-OH \\ | \\ C_2H_5OOC-C\;\;NH_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} C_2H_5OOC-C-OH \\ || \\ C_2H_5OOC-C-NH_2 \end{array} + \begin{array}{c} H-C-COOC_2H_5 \\ | \\ HO-C-COOC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_2H_5OOC-\;\;\;-COOC_2H_5 \\ C_2H_5OOC-\diagdown\!\diagup-COOC_2H_5 \\ NH \end{array}$$

$$\xrightarrow{KOH} (I)$$

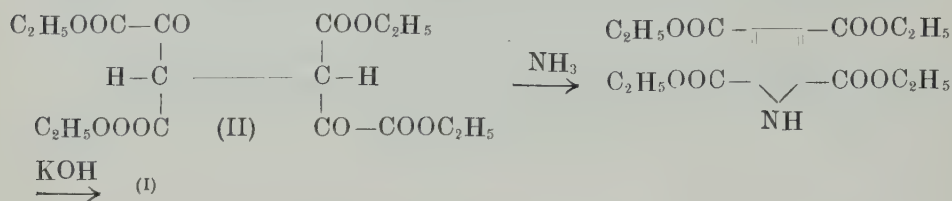
Questo metodo ha in effetti permesso di ottenere l'acido atteso, ma con rendimenti così bassi da indurci a prendere in esame un'altra via di prepa-

---

*) Ricerca eseguita con il contributo del C.N.R.

razione, già impiegata senza successo da WISLICENUS [3], consistente nella azione dell'ammoniaca sul diossalilsuccinato di etile (II), secondo una nota sintesi pirrolica dagli esteri dei γ-dichetoacidi:

$$
\begin{array}{lcl}
C_2H_5OOC-CO & & COOC_2H_5 \\
\quad\quad\quad | & & | \\
\quad\quad H-C & \text{———} & C-H \\
\quad\quad\quad | & & | \\
C_2H_5OOOC & (II) & CO-COOC_2H_5
\end{array}
\xrightarrow{NH_3}
\begin{array}{c}
C_2H_5OOC-\!\!-\!\!-COOC_2H_5 \\
C_2H_5OOC-\diagdown\!\diagup-COOC_2H_5 \\
NH
\end{array}
$$

$\xrightarrow{KOH}$ (I)

L'autore citato giunse all'ottenimento di una sostanza cristallina a p.f. 104-105°, che, per distillazione a secco su calce sodata, dava la reazione della scheggia di abete.

Una più approfondita ricerca condotta sulla base di questo schema di sintesi ha permesso di ottenere l'acido 2,3,4,5-pirroltetracarbonico in maniera relativamente facile e con discrete rese complessive.

Il succinato di etile viene condensato per azione di etossido di sodio con due moli di ossalato di etile in ambiente di etere anidro; questa reazione procede con notevole lentezza e si completa in circa tre settimane fornendo con rese elevate (87%) un olio denso colorato in giallo, difficilmente purificabile anche sotto vuoto spinto.

Tale olio, liberato dalla sostanza di partenza mettendo a profitto le proprietà acide della sua forma enolica, può essere impiegato tal quale per la successiva operazione, consistente nella chiusura ad anello pirrolico, effettuata con soluzione alcolica di ammoniaca.

Si ottiene un prodotto, che non è conveniente purificare a causa delle notevoli difficoltà connesse a questa operazione; esso può venire direttamente saponificato con idrossido di potassio in soluzione alcolica al 10%, giungendosi così all'isolamento del sale monopotassico dell'acido pirroltetracarbonico che può essere depurato per ripetute cristallizzazioni da acqua.

Trattando il sale potassico con acido cloridrico, ed estraendo con acetato di etile, si isola l'acido pirroltetracarbonico come polvere cristallina bianca, già cromatograficamente puro, con una resa complessiva del 24% circa sul succinato dietilico di partenza.

Napoli, Istituto di Chimica Organica dell'Università.

Parte sperimentale

Preparazione dell'acido 2,3,4,5-pirroltetracarbonico a partire dal diossalilsuccinato di etile (II).

G. 43 di succinato dietilico vengono aggiunti rapidamente sotto agitazione ad una sospensione di etossido di sodio (11,5 g. di Na) in 400 cc. di etere anidro (**); ottenuta la soluzione completa dell'etossido, si aggiungono g. 80 di ossalato di etile e si lascia in riposo per circa tre settimane. Durante questo tempo, che non può venire diminuito senza un notevole abbassamento di rese, si osserva la precipitazione del sale sodico del diossalilsuccinato di etile. Si evapora sotto vuoto la miscela di reazione e il residuo viene versato in acqua ghiacciata, in quantità sufficiente alla completa solubilizzazione della parte solida; si estraggono con etere le piccole quantità delle sostanze di partenza che non hanno reagito, e la soluzione acquosa, raffreddata con ghiaccio, viene acidificata con acido solforico 2 N.

Si estrae con etere, e la soluzione eterea, seccata su $MgSO_4$, viene evaporata a pressione normale. Il residuo (g. 80,5) si presenta come liquido giallo, di elevata viscosità, e solidifica entro due giorni.

G. 80,5 di prodotto vengono aggiunti a cc. 80,5 di una soluzione alcolica contenente il 4% di ammoniaca. La soluzione, dopo ca. 15', viene evaporata sotto vuoto; il residuo è mescolato con una soluzione calda preparata a partire da 75 g. di carbonato di ammonio in 270 cc. di acido acetico glaciale e tenuto all'ebollizione per 15'. Si versa il liquido in ghiaccio (ca. 1600 g.), si alcalinizza con ammoniaca al 33% e si estrae con etere. La soluzione eterea viene lavata con carbonato sodico 2 N, seccata su $MgSO_4$, e quindi evaporata a pressione normale. Si ottengono ca. 40 g. di un olio denso che viene fatto bollire a ricadere per 10 h con 810 cc. di potassa alcolica al 10%.

Si nota separazione di un olio scuro fin dalle prime ore di ebollizione; dopo raffreddamento della soluzione ed evaporazione dell'alcol etilico sotto vuoto, vengono aggiunti al residuo 810 cc. di acqua.

Si filtra e quindi si acidifica al Congo con H_2SO_4 2 N. Precipita il sale monopotassico dell'acido (I), il quale viene cristallizzato da acqua in presenza di carbone animale e di idrosolfito sodico.

Si ottengono g. 16,6 di sale cromatograficamente puro, con recupero di altri g.0,25 dalle acque madri di cristallizzazione.

**) La sostituzione del K al Na porta alla precipitazione del sale potassico del monoossalilsuccinato, il quale non subisce la seconda ossalilazione; il sale potassico può essere filtrato e trasformato, mediante acidi diluiti, in estere monoossalilsuccinico che, per azione di ossalato etilico ed etilato sodico, può venir trasformato in diossalilsuccinato (II).

Il controllo cromatografico è stato condotto sul sale potassico in soluzione ammoniacale, in confronto con campioni autentici di acido (I), usando il metodo discendente e con le seguenti fasi mobili:

Butanolo-Acido acetico-Acqua
(60) (15) (25)
Butanolo-Ammoniaca 2 N
(50) (50)
Propanolo-Ammoniaca 33%-Acqua
(60) (30) (10)

		C	H
	trov. %:	34,26	1,59
per $C_8H_4O_8NK$	calc. :	34,17	1,43

Al consueto esame chimico e fisico risulta identico al sale di potassio dell'acido (I), già descritto in precedenza [2]. Per la preparazione dell'acido libero si procede come segue: g. 0,29 di sale potassico vengono sciolti in 100 cc. di HCl al 20%; si diluisce con 200 cc. di acqua e poi si estrae con acetato di etile. La soluzione, seccata su $MgSO_4$, viene evaporata e lascia come residuo l'acido (I) come polvere bianca, con rese quantitative.

Cristallizzato da miscele di acetato di etile e ligroina (80-90°), si presenta in aghi tozzi prismatici incolori.

Preparazione dell'acido 2,3,4,5-pirroltetracarbonico a partire dall'ossalacetato di etile.

G. 3,32 di nitrito sodico, disciolti in 10 cc. di acqua, vengono aggiunti lentamente, sotto agitazione, ad una soluzione di 18,4 g. di ossalacetato di etile in 35 cc. di acido acetico glaciale, raffreddando in modo che la temperatura si mantenga tra 0° e 5°.

Dopo 15′ dal termine dell'aggiunta, vengono introdotti nella soluzione g. 43,2 di zinco in polvere, in piccole porzioni e mantenendo la temperatura tra 40° e 50°, mediante raffreddamento. La miscela viene poi lasciata a temperatura ambiente per 1 h, quindi viene riscaldata per 30′ a 105° ca.

Dopo raffreddamento si decanta lo zinco in eccesso, si diluisce con acqua la soluzione e si estrae con etere.

La soluzione eterea, lavata prima con carbonato sodico 2 N poi con acqua, viene seccata su $MgSO_4$ e poi evaporata.

L'olio restante (g. 1,8) viene saponificato direttamente, come già precedentemente descritto.

Si è ottenuto mg. 33 di sale potassico dell'acido (I), che viene cristalliz-

zato da acqua, riducendosi a mg. 15 di prodotto cromatograficamente puro.

Per tutte le cromatografie si è usata la carta Whatman n. 1 ed il metodo discendente. Il cammino percorso dalla fase mobile è stato in media di 25 cm. Come rivelatore si è usato il DZA (diazo dell'acido solfanilico, usato come più volte riferito).

Riassunto. — Vengono descritti due nuovi metodi di ottenimento dell'acido 2,3,4,5-pirroltetracarbonico (I), a partire dal diossalilsuccinato di etile o dall'ossalacetato di etile. Il primo metodo ha un certo interesse preparativo per la semplicità e i rendimenti con i quali conduce a (I).

Summary. — Two synthetic new methods for the 2,3,4,5-pyrrole tetracarboxilic acid are described. One of this methods, starting from the dioxalylsuccinic acid ethylester, have some interest because it give good yeld of (I).

BIBLIOGRAFIA

[1] Nicolaus R. A., Vitale A. e Piattelli M. *Acido 2,3,4,5-pirroltetracarbonico nell'ossidazione della melanina di seppia.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., Serie IV, vol. XXV. Napoli, 1958.

[2] Nicolaus R. A. *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Ricerca scientifica, anno 23°, n. 9. Settembre 1953. — Nicolaus R. A. e Oriente G. *Sugli acidi pirrolcarbonici: Acido 2,3,4,5-pirroltetracarbonico.* Nota II. Gazz. Chim. Ital., 84, 230, 1954.

[3] Wislicenus W. e Boeckler A. *Über den Dioxalbernsteinsäureester.* Ann. 285, 11, 1895.

Contributo alla determinazione dei coefficienti elastici per archi ad asse ellittico.

Nota del dott. **Giovanni Menditto**
presentata dal socio corrispondente **Elio Giangreco**

(Adunanza del dì 2 maggio 1959)

INTRODUZIONE.

Lo studio dei sistemi elastici spingenti conviene affrontarlo, com'è noto, con i metodi di rilassamento [1]) che consentono di snellire notevolmente le operazioni di calcolo. L'applicabilità del metodo è subordinata, però, alla conoscenza dei coefficienti elastici (spinta per coppia unitaria applicata in un estremo; rotazione in un estremo per una coppia unitaria applicata ivi; rotazione in un estremo per una coppia unitaria applicata nell'altro; spinta addizionale per arco incernierato; spinta addizionale per arco incastrato agli estremi; spinta addizionale per una variazione termica uniforme in un arco incastrato agli estremi; forza per uno spostamento unitario in estremi liberi di ruotare; forza per uno spostamento unitario in estremi incastrati) le cui espressioni sono tabellate [1]) per archi a sagoma parabolica e circolare.

La presente nota si occupa della determinazione dei coefficienti elastici per archi a sagoma ellittica e perviene alla loro espressione utilizzando il principio del « carico virtuale », la « teoria dell'ellisse di elasticità » e l'impiego degli integrali ellittici.

Le formule che si ottengono risultano valide per tutti i rapporti dei parametri fondamentali; da esse, con passaggio al limite, si ritrovano i valori dei coefficienti elastici relativi all'arco circolare.

Con riferimento alla coppia di assi cartesiani ortogonali della fig. 1, misurati gli angoli a partire dal semiasse positivo delle y (positivamente se orari) siano:

$$x = a \operatorname{sen} \Theta \qquad (1)$$
$$y = b \cos \Theta$$

---

[1]) M. PAGANO. *Progetti di strutture in c.a.* vol. II. Napoli, Liguori ed., 1959.

le equazioni parametriche dell'ellisse di cui fa parte l'arco ACB.

Poniamo:

$$k^2 = \frac{a^2 - b^2}{a^2} \tag{2}$$

ed indichiamo con:

$$F(k, \Theta_0) = \int_0^{\Theta_0} \frac{d\Theta}{\sqrt{1 - k^2 \operatorname{sen}^2 \Theta}} \tag{3}$$

$$E(k, \Theta_0) = \int_0^{\Theta_0} \sqrt{1 - k^2 \operatorname{sen}^2 \Theta}\, d\Theta \tag{4}$$

gli integrali ellittici rispettivamente di prima e seconda specie di amplitudine Θ e parametro k.

I. — Spinta per coppia unitaria applicata in un estremo.

L'applicazione del principio del « carico virtuale » [2]) al sistema effettivo di fig. 2a) ed a quello principale di fig. 2b) consente di ricavare il valore della spinta (H) per una coppia unitaria (M = 1) applicata in un estremo (A oppure B). Indicando accentato il sistema delle forze virtuali, essendo:

$$M(s) = \frac{x}{l} - H\, y \quad ; \quad N(s) = - H \cos\alpha - \frac{1}{l} \cos\alpha$$

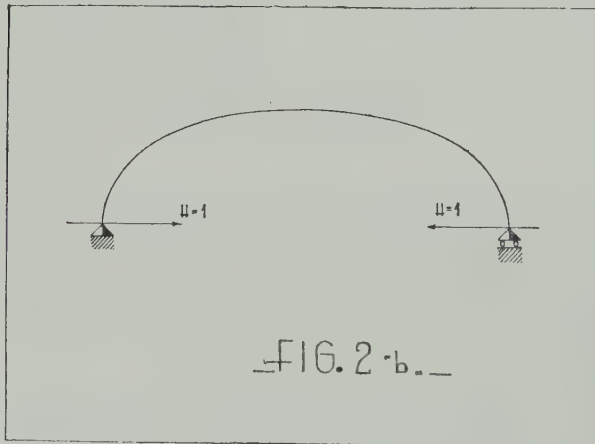
$$M'(s) = - y \quad ; \quad N'(s) = - \cos\alpha$$

[2]) A. Galli. *Scienza delle Costruzioni*, vol. I, cap. XV. Napoli, Pellerano-Del Gaudio.

FIG. 2-a.

il richiamato principio del carico virtuale consente di scrivere:

$$\int_0^s -y\left(\frac{x}{l} - \mathrm{H}y\right)\frac{ds}{\mathrm{EJ}} + \int_0^s\left(\mathrm{H}\cos\alpha + \frac{\operatorname{sen}\alpha}{l}\right)\cos\alpha\,\frac{ds}{\mathrm{EA}} = 0$$

FIG. 2-b.

da cui, indicato con J'_x il momento d'inerzia del peso elastico (ds/EJ) rispetto all'asse x' e con $J_{x'y'}$ il momento centrifugo del peso elastico rispetto agli assi x' e y', si ricava:

$$\mathrm{H} = \frac{\frac{1}{l}\left(\mathrm{J}_{x'y'} - \int_0^s \operatorname{sen}\alpha \cdot \cos\alpha\,\frac{ds}{\mathrm{EA}}\right)}{\mathrm{J}_{x'} + \int_0^s \cos^2\alpha\,\frac{ds}{\mathrm{EA}}} \tag{5}$$

Essendo (fig. 1):

$$ds = \sqrt{(dx)^2 + (dy)^2} = a \sqrt{1 - k^2 \operatorname{sen}^2 \Theta}\, d\Theta \tag{6}$$

$$J_{x'} = \int_{-\Theta_0}^{+\Theta_0} (y - \eta)^2 \frac{ds}{EJ} = \frac{2\, a\, b^2}{EJ} \Big[E(k,\Theta_0) + \tag{7}$$

$$+ \frac{\operatorname{sen}\Theta_0 \cos\Theta_0}{3} \sqrt{1 - k^2 \operatorname{sen}^2\Theta_0} - \frac{2}{3} E(k,\Theta_0) + \frac{1}{3} F(k,\Theta_0) +$$

$$+ \frac{1}{3\,k^2} E(k,\Theta_0) - \frac{1}{3\,k^2} F(k,\Theta_0) - 2\frac{\operatorname{sen}\Theta_0 \cos\Theta_0}{2} \sqrt{1 - k^2 \operatorname{sen}^2\Theta_0} -$$

$$- 2 \cos\Theta_0 \frac{\operatorname{arcsen}(k \operatorname{sen}\Theta_0)}{2\,k} + E(k,\Theta_0)\cos^2\Theta_0 \Big] ;$$

$$J_{x'y'} = \int_{-\Theta_0}^{+\Theta_0} (x + \xi)(x - \eta) \frac{ds}{EJ} = \frac{2\, a^2\, b}{EJ} \frac{\operatorname{sen}^2\Theta_0}{2} \sqrt{1 - k^2 \operatorname{sen}^2\Theta_0} + \tag{8}$$

$$+ \frac{\operatorname{sen}\Theta_0}{2\,k} \operatorname{arcsen}(k \operatorname{sen}\Theta_0) - E(k,\Theta_0) \operatorname{sen}\Theta_0 \cos\Theta_0 ;$$

$$\int_0^s \operatorname{sen}\alpha \cos\alpha \frac{ds}{EA} = 0 \tag{9}$$

$$\int_0^s \cos^2\alpha \frac{ds}{EA} = - \frac{2\,a^2}{b^2} \frac{1}{k^2\, EA} \Big[E(k,\Theta_0) - F(k,\Theta_0) \Big] \tag{10}$$

si ha, sostituendo nell'espressione di H:

$$H = \frac{\frac{a}{J}\left[\frac{1}{2}\operatorname{sen}^2\Theta_0 \sqrt{1 - k^2 \operatorname{sen}^2\Theta_0} + \frac{\operatorname{sen}\Theta_0}{2\,k} \operatorname{arcsen}(k \operatorname{sen}\Theta_0) - \operatorname{sen}\Theta_0 \cos\Theta_0\, E(k,\Theta_0)\right]}{l \frac{b}{J}\Big\{ E(k,\Theta_0) + \frac{\operatorname{sen}\Theta_0 \cos\Theta_0}{3} \sqrt{1 - k^2 \operatorname{sen}^2\Theta_0} - \frac{2}{3} E(k,\Theta_0) + \frac{1}{3} F(k,\Theta_0) + \frac{1}{3\,k^2}\Big[E(k,\Theta_0) - F(k,\Theta_0)\Big] - \operatorname{sen}\Theta_0 \cos\Theta_0 \sqrt{1 - k^2 \operatorname{sen}^2\Theta_0} - \frac{\cos\Theta_0}{k} \operatorname{arcsen}(k \operatorname{sen}\Theta_0) + E(k,\Theta_0)\cos^2\Theta_0 \Big\} - \frac{a}{b\,k^2\,A}\Big[E(k,\Theta_0) - F(k,\Theta_0)\Big]} \tag{11}$$

Dalla (11) si ricava l'analoga espressione di H per l'arco circolare facendo tendere i due semidiametri a e b al valore comune r del raggio del cerchio. Si trova allora [3]):

$$H = \frac{1}{r} \frac{\operatorname{sen}\alpha_0 - \alpha_0 \cos\alpha_0}{\alpha_0 - 3\operatorname{sen}\alpha_0\cos\alpha_0 + 2\alpha_0\cos^2\alpha_0 + \dfrac{J}{Ar^2}(\alpha_0 + \operatorname{sen}\alpha_0\cos\alpha_0)}$$

II. — Rotazione in un estremo per una coppia unitaria applicata ivi.

L'applicazione del principio del carico virtuale consente di ricavare il valore della rotazione $\bar{\alpha}$ in un estremo per una coppia unitaria applicata ivi.

Essendo:

$$M(s) = \frac{x}{l} - Hy \quad ; \qquad N(s) = -H\cos\alpha - \frac{1}{l}\operatorname{sen}\alpha$$

$$M'(s) = \frac{x}{l} \quad ; \qquad N'(s) = -\frac{1}{l}\operatorname{sen}\alpha$$

si ha allora:

$$\text{(12)} \quad \bar{\alpha} = \int_0^s \frac{x}{l}\left(\frac{x}{l} - Hy\right)\frac{ds}{EJ} + \int_0^s \frac{\operatorname{sen}\alpha}{l}\left(H\cos\alpha + \frac{\operatorname{sen}\alpha}{l}\right)\frac{ds}{EA} =$$

$$= \frac{J_{y'}}{l^2} - \frac{H}{l}\frac{J_{x'y'}}{l} + \frac{1}{l^2 EA}\int_0^s \operatorname{sen}^2\alpha\, ds$$

con $J_{y'}$ momento d'inerzia del peso elastico rispetto all'asse y'.

Risultando:

$$\text{(13)} \quad J_{y'} = \int_A^B \frac{(x+\xi)^2}{EJ} ds = \frac{2a^3}{EJ}\left[-\frac{\operatorname{sen}\Theta_0\cos\Theta_0}{3}\sqrt{1 - k^2\operatorname{sen}^2\Theta_0} + \right.$$

$$+ \frac{2}{3}E, (k, \Theta_0) - \frac{1}{3}F(k, \Theta_0) - \frac{1}{3k^2}E(k, \Theta_0) +$$

$$\left. + \frac{1}{3k^2}F(k, \Theta_0) + \operatorname{sen}^2\Theta_0 E(k, \Theta_0)\right] ;$$

---

[3]) Osservando che per $a = b = r$ è:

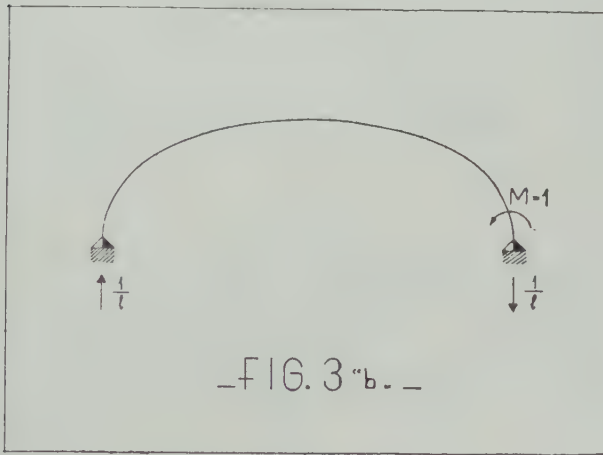
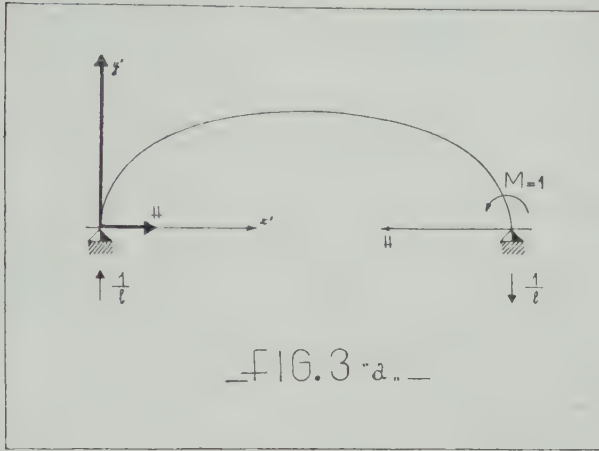
$$E(\Theta_0 k) = F(\Theta_0, k) = \Theta_0$$

$$\lim_{k \to o} \frac{F(\Theta_0, k) - E(\Theta_0, k)}{k^2} = {}^1/_2\,\Theta_0 - {}^1/_2\operatorname{sen}\Theta_0\cos\Theta_0$$

$$\lim_{k \to o} \frac{\operatorname{arcsen}(k\operatorname{sen}\Theta_0)}{2k} = {}^1/_2\operatorname{sen}\Theta_0$$

$$\int_0^s \operatorname{sen}^2 \alpha \, ds = 2\,F(k, \Theta_0) + \frac{2}{k^2}\,E(k, \Theta_0) - \frac{2}{k^2}\,F(k, \Theta_0) \tag{14}$$

— FIG. 3 "a" —

— FIG. 3 "b" —

Sostituendo nell'espressione di α si trova:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{l^2}\,\frac{2a^3}{EJ}\left[-\frac{\operatorname{sen}\Theta_0\,\cos\Theta_0}{3}\sqrt{1-k^2\operatorname{sen}^2\Theta_0} + \frac{2}{3}\,E(k,\Theta_0) - \right.$$

$$\left. - \frac{F(k,\Theta_0)}{3} - \frac{E(k,\Theta_0)}{3\,k^2} + \frac{F(k,\Theta_0)}{3\,k^2} + E(k,\Theta_0)\,\operatorname{sen}^2\Theta_0\right] -$$

$$- \frac{H}{l}\,\frac{2\,a^2\,b}{EJ}\left[\frac{1}{2}\operatorname{sen}^2\Theta_0\sqrt{1-k^2\operatorname{sen}^2\Theta_0} - E(k,\Theta_0)\operatorname{sen}\Theta_0\cos_0\Theta_0 + \right.$$

$$+ \frac{\operatorname{sen}\Theta_0}{2\,k}\operatorname{arc\,sen}(k\operatorname{sen}\Theta_0) + \frac{1}{l^2\,EA}\left[2F(k,\Theta_0) + \right.$$

$$\left. + \frac{2}{k^2}\,E(k,\Theta_0) - \frac{2}{k^2}\,F(k,\Theta_0). \right. \tag{15}$$

L'analoga espressione di $\overline{\alpha}$ per l'arco circolare si ottiene per $a = b = r$; risulta:

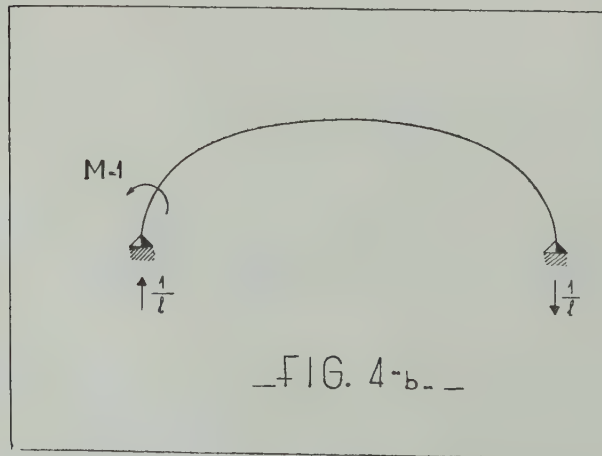
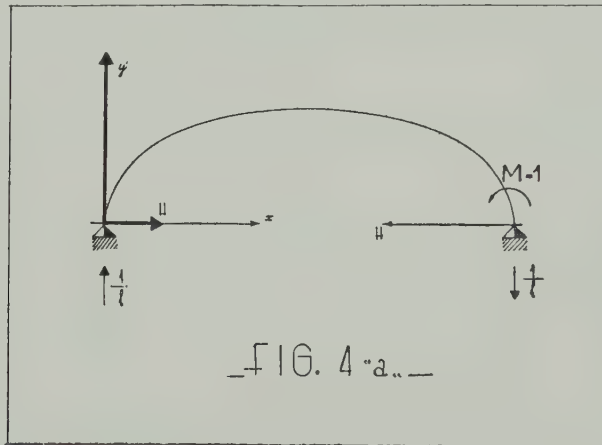
$$\overline{\alpha} = \frac{1}{l^2} \frac{r^3}{EJ} (2\,\alpha_0 \operatorname{sen}^2 \alpha_0 + \alpha_0 - \operatorname{sen} \alpha_0 \cos \alpha_0) -$$

$$- \frac{H}{l} \frac{2\,r^3}{EJ} (\operatorname{sen}^2 \alpha_0 - \alpha_0 \operatorname{sen} \alpha_0 \cos \alpha_0) + \frac{r}{l^2\,EA} (\alpha_0 - \operatorname{sen} \alpha_0 \cos \alpha_0)$$

III. — Rotazione in un estremo per una coppia unitaria applicata nell'altro.

L'applicazione del principio del carico virtuale (fig. 4) consente di de-

FIG. 4-a.

FIG. 4-b.

terminare la rotazione $\overline{\beta}$ in un estremo per una coppia unitaria applicata nell'altro.

Essendo:

$$M(s) = \frac{x}{l} - Hy; \qquad N(s) = -H\cos\alpha - \frac{\operatorname{sen}\alpha}{l}$$

$$M'(s) = \frac{x}{l} - 1; \qquad N'(s) = \frac{\operatorname{sen}\alpha}{l}$$

si ha:

$$(16) \qquad \bar{\beta} = \int_0^s \left(\frac{x}{l} - 1\right)\left(\frac{x}{l} - Hy\right)\frac{ds}{EJ} + \int_0^s \frac{\operatorname{sen}\alpha}{l}\left(H\cos\alpha + \right.$$

$$\left. + \frac{\operatorname{sen}\alpha}{l}\right)\frac{ds}{EA} = \frac{J_{y'}}{l^2} + H\,S_{x'} - \frac{H}{l}\,J_{x'y'} -$$

$$- \frac{S_{y'}}{l} + \frac{H}{l}\int_0^s \operatorname{sen}\alpha\,\cos\alpha\,\frac{ds}{EA} + \frac{1}{l^2}\int_0^s \operatorname{sen}^2\alpha\,\frac{ds}{EA}$$

essendo $S_{x'}$ ed $S_{y'}$ i momenti statistici del peso elastico valutati rispettivamente rispetto agli assi x' e y'.

Risultando:

$$(17) \qquad S_{y'} = \int_0^s (y - \eta)\frac{ds}{EJ} = \frac{2\,a^2}{EJ}\,E(k, \Theta_0)\ \operatorname{sen}\Theta_0$$

$$(18) \qquad S_{x'} = \int_0^s (x + \xi)\ \frac{ds}{EJ} = \frac{2ab}{EJ}\left[\ {}^1/_2 \operatorname{sen}\Theta_0\ \sqrt{1 - k^2\operatorname{sen}^2\Theta} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2\,k}\operatorname{arcsen}(k\operatorname{sen}\Theta_0) - E(k, \Theta_0)\ \cos\Theta_0\right]$$

Sostituendo i valori trovati nell'espressione (16) di $\bar{\beta}$ si trae:

$$(19) \qquad \bar{\beta}\ \frac{1}{l^2}\ \frac{2a^3}{EJ}\left[- \frac{\operatorname{sen}\Theta_0\ \cos\Theta_0}{3}\ \sqrt{1 - k^2\operatorname{sen}^2\Theta_0} + \frac{2}{3}\,E(k, \Theta_0) - \right.$$

$$\frac{1}{3}\,F(k, \Theta_0) + \frac{E(k, \Theta_0)}{3\,k^2} - \frac{1}{3\,k^2}\,E(k, \Theta_0) +$$

$$\left. + E(k,\Theta_0)\operatorname{sen}^2\Theta_0\right] + H\,\frac{2ab}{EJ}\left[\ {}^1/_2 \operatorname{sen}\Theta_0\sqrt{1 - k^2\operatorname{sen}^2\Theta_0} + \frac{1}{2k}\operatorname{arcsen}(k\operatorname{sen}\Theta_0) - \right.$$

$$- \cos \Theta_0 \, E(k, \Theta_0) - \frac{H}{l} \frac{2 a^2 b}{EJ} \Big[{}^1/_2 \operatorname{sen}^2 \Theta_0 \sqrt{1 - k^2 \operatorname{sen}^2 \Theta_0} +$$

$$+ \frac{\operatorname{sen}\Theta_0}{2k} \operatorname{arcsen}(k \operatorname{sen}\Theta_0) - E(k, \Theta_0) \operatorname{sen}\Theta_0 \cos\Theta_0 \Big] - \frac{1}{l} \frac{2 a^2}{EJ} E(k, \Theta_0) \operatorname{sen}\Theta_0 +$$

$$+ \frac{1}{l^2} \Big| 2 F(k, \Theta_0) + \frac{2}{k^2} E(k, \Theta_0) - \frac{2}{k^2} F(k, \Theta_0) \Big]$$

Per $a = b = r$ si ha per l'arco circolare:

$$\bar{\beta} = \bar{\alpha} + \frac{2 r^2 \alpha_0}{EJ} \Big[H \left(\frac{\operatorname{sen} \alpha_0}{\alpha_0} - \cos \alpha_0 \right) - \frac{1}{l} \operatorname{sen} \alpha_0 \Big|$$

IV. — Spinta addizionale per arco incernierato.

Sia H_o la spinta dovuta ai carichi agenti sull'arco; per effetto dell'accorciamento originato dallo sforzo normale (nel caso di un arco incernierato ai due estremi ed avente asse geometrico coincidente con la funicolare dei carichi passante per i baricentri delle sezioni di imposta e di quella in chiave) si ha una spinta addizionale H_1 che vale [4]):

$$H_1 = H_0 \frac{\displaystyle\int_0^s \frac{ds}{EA}}{\displaystyle\int_0^s y^2 \frac{ds}{EJ} + \int_0^s \cos^2 \alpha \frac{ds}{EA}}$$

Risultando:

$$\int_0^s \frac{ds}{EA} = \frac{2}{EA} E(k, \Theta_0) \tag{20}$$

si trova, ricordando le (7), (10), (20).

$$H_1 = H_0 \, E(k, \Theta_0) \Big/ \frac{A}{J} a b^2 \Big[E(k, \Theta_0) + \frac{\operatorname{sen}\Theta_0 \cos_0 \Theta_0}{3} \sqrt{1 - k^2 \operatorname{sen}^2 \Theta_0} -$$
$$- \frac{2}{3} E(k, \Theta_0) + \frac{1}{3} F(k, \Theta_0) + \frac{1}{3k^2} E(k, \Theta_0) - \frac{1}{3k^2} F(k, \Theta_0) - \tag{21}$$

[4]) cfr. O. Belluzzi. *Scienza delle Costruzioni*, vol. II, paragrafo 417. Bologna, Zanichelli, 1952.

$$- 2 \cos \Theta_0 \, {}^1/_2 \operatorname{sen} \Theta_0 \sqrt{1 - k^2 \operatorname{sen}^2 \Theta_0} - 2 \cos \Theta_0 \, {}^1/_2 \, \frac{1}{k} \operatorname{arcsen} (k \operatorname{sen} \Theta_0) +$$

$$+ \cos^2 \Theta_0 \, E (k, \Theta_0) \Big| - \frac{A}{J} \frac{a^2}{b^2 k^2} \Big| E (k, \Theta_0) - F (k, \Theta_0) \Big|$$

L'analoga della (21) per arco circolare si ottiene ponendo $a = b = r$:

V. — Spinta addizionale per arco incastrato agli estremi.

Nel caso di arco incastrato agli estremi la spinta addizioanle H_1 vale [5]):

$$H_1 = H_0 \frac{\int_0^s \frac{ds}{EA}}{\int_0^s y^2{}_0 \frac{ds}{EJ} + \int_0^s \cos^2 \alpha \frac{ds}{EJ}} \tag{22}$$

Il primo integrale a denominatore è il J_{x_0} momento d'inerzia del peso elastico rispetto all'asse x_0 parallelo ad x' e passante per il baricentro dell'ellisse.

Essendo:

$$J_{x_0} = \int_0^s y_0{}^2 \frac{ds}{EJ} = J_{x'} - \frac{8 a^4}{EJ} E (k, \Theta_0) \operatorname{sen}^2 \Theta_0 \tag{23}$$

si ha sostituendo le (10), (20), (23), nella (22):

$$H_1 = H_0 \, E (k, \Theta_0) \Big/ \frac{A}{J} a^2 b \Big| E (k, \Theta_0) + \frac{\operatorname{sen} \Theta_0 \cos \Theta_0}{3} \sqrt{1 - k^2 \operatorname{sen}^2 \Theta_0} -$$

$$- \frac{2}{3} E (k, \Theta_0) + \frac{1}{3} F (k, \Theta_0) + \frac{1}{3k^2} E (k, \Theta_0) - \frac{1}{3 k^2} F (k, \Theta_0) - \tag{24}$$

$$- 2 \cos \Theta_0 \, {}^1/_2 \operatorname{sen} \Theta_0 \sqrt{1 - k^2 \operatorname{sen}^2 \Theta_0} - 2 \cos \Theta_0 \frac{1}{2k} \operatorname{arcsen} (k \operatorname{sen} \Theta_0) +$$

$$+ E (k, \Theta_0) \cos^2 \Theta_0 - A/J \, 4 \, a^4 \, E (k, \Theta_0) \operatorname{sen}^2 \Theta_0 - \frac{a^2}{b^2 k^2} \Big| E (k, \Theta_0) -$$

$$- F (k, \Theta_0) \Big|$$

---

[5]) Cfr. O. Belluzzi. *Op. cit.*

L'analoga espressione della (24) per arco circolare si ha per $a = b = r$:

$$H_1 = H_0 \frac{1}{\left(\frac{A}{J}\frac{r^2}{2} + \frac{1}{2}\right)\left(1 + \frac{\operatorname{sen}\alpha_0 \cos\alpha_0}{\alpha_0}\right) - \frac{A}{J}\frac{r^2}{\alpha_0}\operatorname{sen}^2\alpha_0}$$

VI. — Spinta per variazione termica uniforme in un arco incastrato agli estremi.

La teoria dell'ellisse di elasticità consente di ricavare [6]) il valore della spinta H_t per una variazione termica uniforme in un arco incastrato agli estremi:

$$H_t = \frac{\alpha_t\ l\ \Delta_t}{J_{x_0}} \tag{25}$$

Sostituendo la (23) nella (25) si trae:

$$\begin{aligned}(26)\quad H_t = \alpha_t\, l\, \Delta t \Big/ \frac{2a^2 b^2}{EJ}\Big[& E(k,\Theta_0) + \frac{\operatorname{sen}\Theta_0 \cos\Theta_0}{3}\sqrt{1 - k^2 \operatorname{sen}^2\Theta_0} + \\ & + \frac{1}{3} F(k,\Theta_0) - \frac{2}{3} E(k,\Theta_0) + \frac{1}{3k^2} E(k,\Theta_0) - \frac{1}{3k^2} F(k,\Theta_0) - \\ & - 2\cos\Theta_0\ {}^1/_2 \operatorname{sen}\Theta_0 \sqrt{1 - k^2 \operatorname{sen}^2\Theta_0} - 2\cos\Theta_0\ \frac{1}{2k} \operatorname{arcsen}(k \operatorname{sen}\Theta_0) + \\ & + E(k,\Theta_0)\cos^2\Theta_0 - \frac{8\,a^4}{EJ} + \frac{8\,a^4}{EJ} E(k,\Theta_0) \operatorname{sen}^2\Theta_0\end{aligned}$$

L'analoga della (26) nel caso di arco circolare è:

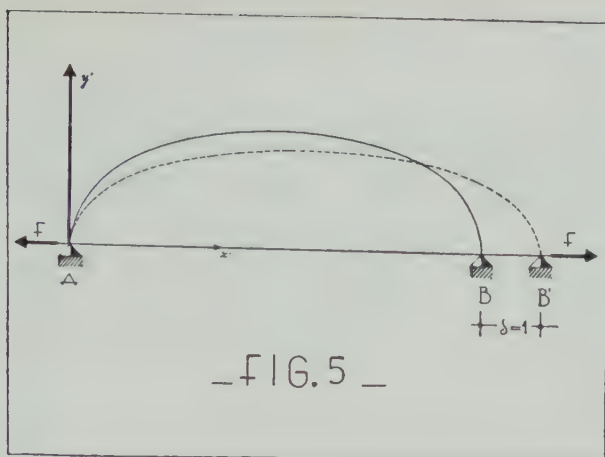
$$H_t = \frac{1}{r^3} EJ \frac{4\ \Delta t}{\alpha_0 + \operatorname{sen}\alpha_0 \cos\alpha_0 - \frac{2}{\alpha_0}\operatorname{sen}^2\alpha_0}$$

VII. — Forza per uno spostamento unitario in un arco i cui estremi sono liberi di ruotare.

Con riferimento alla fig. 5 la teoria dell' « ellisse di elasticità » consente [7]) di determinare la forza F per uno spostamento unitario ($\delta = 1$) in estremi liberi di ruotare:

---

[6]) Cfr. O. Belluzzi, *Op. cit.*, paragrafo 415.

[7]) Cfr. A. Galli, *Scienza delle Costruzioni*, vol. II, cap. XXI.

— FIG. 5 —

$$F = 1 : J_x$$

Ovvero per la (7):

$$(27) \qquad F = 1 \Big/ \frac{2\,a\,b^2}{EJ} \Big[E(k, \Theta_0) + \frac{\mathrm{sen}\Theta_0, \cos\Theta_0,}{3} \Big] \sqrt{1 - k^2\,\mathrm{sen}^2\,\Theta_0} -$$

$$- \frac{2}{3}\,E(k, \Theta_0) + \frac{1}{3}\,F(k, \Theta_0) + E(k, \Theta_0)\,\frac{1}{3k^2} -$$

$$- \frac{1}{3k^2} F(k, \Theta_0) - 2\,\mathrm{sen}\Theta_0{}^{1}{}_{2}\cos\Theta_0 \Big| \sqrt{1 - k^2\,\mathrm{sen}^2\,\Theta_0} - 2\cos\Theta_0\,\frac{1}{2k}\,\mathrm{arcsen}(k\,\mathrm{sen}\,\Theta_0) +$$

$$+ E(k, \Theta_0)\cos^2\Theta_0$$

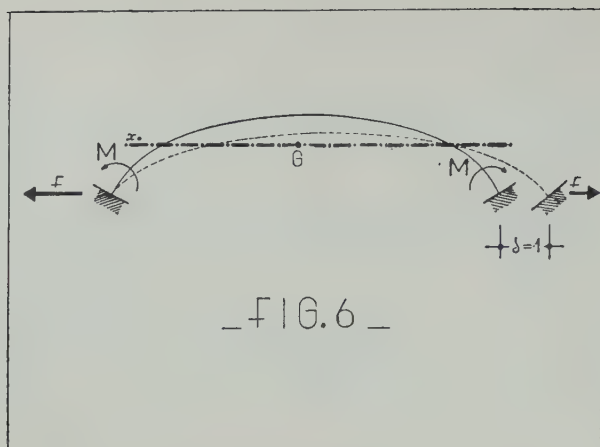
L'analoga della (27) per archi circolari è:

$$F = \frac{1}{\frac{2r^3}{EJ} \left| \frac{\alpha_0}{2} + \frac{3}{2}\,\mathrm{sen}\alpha_0\cos\alpha_0 + \alpha_0\cos^2\alpha_0 \right|}$$

VIII. — Forza per uno spostamento unitario in un arco i cui estremi sono incastrati.

Con riferimento alla fig. 6 la teoria dell'« ellisse di elasticità » consente di determinare la forza F per uno spostamento unitario ($\delta = 1$) in estremi impediti di ruotare:

$$F = 1 : J_x$$

FIG.6

ovvero per la (23):

$$(28) \qquad F = 1 \Big/ \frac{2\,a\,b^2}{EJ} \left[E(k, \Theta_0) + \frac{\operatorname{sen}\Theta_0 \cos\Theta_0}{3} \right] \sqrt{1 - k^2 \operatorname{sen}^2 \Theta_0} \; -$$

$$- \frac{2}{3} (E\,k, \Theta_0) + \frac{1}{3} F(k, \Theta_0) + E(k, \Theta_0) \frac{1}{3k^2} - \frac{1}{3k^2} F(k, \Theta_0) \; -$$

$$- \operatorname{sen}\Theta_0 \cos\Theta_0 \Big] \sqrt{1 - k^2 \operatorname{sen}^2\Theta_0} - 2\cos\Theta_0 \frac{1}{2k} \operatorname{arcsen}(k \operatorname{sen}\Theta_0) + E(k, \Theta_0) \cos^2\Theta_0 \Big| \; -$$

$$- \frac{8\,a^4}{EJ} E(k, \Theta_0) \operatorname{sen}^2 \Theta_0$$

L'analoga della (28) per archi circolari ($a = b = r$) é:

$$F = \frac{1}{\dfrac{r^3}{EJ} \left(\alpha_0 + \operatorname{sen}\alpha_0 \cos\alpha_0 - \dfrac{2}{\alpha_0} \operatorname{sen}^2 \alpha_0 \right)}$$

Napoli, Istituto di costruzioni in legno, ferro e cemento armato, Aprile 1959.

Riassunto. — I metodi di rilassamento consentono, com'è noto, di affrontare con rapidità e semplicità lo studio dei sistemi elastici spingenti una volta conosciute le espressioni analitiche dei coefficienti elastici. Per gli archi con sagoma ellittica è stato qui possibile eseguire, in modo rigoroso e completo, uno sviluppo generale che consente di ottenere formule valide per ogni rapporto fra i parametri fondamentali, formule che, al limite, coincidono con quelle, già note, dell'arco circolare.

Summary. — The relaxing methods permit, as known, to resolve quickly and easy the study of elastic thrusting structures, if the analytical expression of elastic coefficients are known. For elliptical archs, the author, has developed, in this paper, a general solution by which we may obtain formulas valid for every ratio of fundamentals parameters. These formulas at its limit values, correspond with those, yet known, of circular arcs.

BIBLIOGRAFIA

O. Belluzzi. *Scienza delle Costruzioni*, vol. II. Bologna, Zanichelli.

A. Galli. *Scienza delle Costruzioni*, vol. I Napoli. Pellerano-Del Gaudio.

M. Pagano *Progetti di strutture in cemento armato*, vol. II. Napoli, Liguori.

L. Potin. *Formules et tables numériques relatives aux fonctions circulaires, hyperboliques, elliptiques.* Paris, Gaston Doin, 1925.

La sezione a doppio T nella fase di completa plasticizzazione in presenza di sforzo normale, taglio e momento flettente.

Nota di **Mario Como**
presentata dal socio corrispondente **Elio Giangreco**

(Adunanza del dì 2 maggio 1959)

Ci riferiamo ad una sezione a doppio T e ci proponiamo di studiare, attraverso la relazione di Hencky e Von Mises, il suo comportamento in fase di completa plasticizzazione, nella ipotesi di sollecitazione combinata di taglio, sforzo normale e momento flettente.

Esamineremo, a seconda dei possibili diagrammi delle tensioni normali σ, come si presenti il diagramma, per ognuno di essi, delle tensioni tangenziali e quali relazioni sussistano, in tali condizioni, tra le tre caratteristiche della sollecitazione.

I tre casi che si presentano sono:

1) Crisi della sezione in assenza di σ_0, (tensione normale di plasticizzazione).

2) Crisi della sezione in presenza di σ_0 su di un solo lembo.

3) Crisi della sezione in presenza di σ_0 sui due lembi di essa.

Supporremo, inoltre, che in fase di completa plasticizzazione entrambe le ali partecipino con l'anima all'assorbimento dello sforzo tagliante.

Primo caso

In ogni punto della sezione varrà la relazione di Hencky e Von Mises nella particolare forma per stato tensionale biassiale:

$$\sigma_\eta^2 - \sigma_\eta \sigma_\xi - \sigma_\xi^2 = \sigma_0^2$$

che si traduce, per $\begin{matrix}\sigma_\eta \\ \sigma_\xi\end{matrix} = \frac{\sigma}{2} \pm \sqrt{\frac{\sigma^2}{4} + \tau^2}$ e riferita ad una coppia di assi σ, τ, in:

$$\frac{\sigma^2}{\sigma_0^2} + \frac{\tau^2}{\left(\left[\frac{\sigma_0}{\sqrt{3}}\right]^2\right)} = 1 \text{ che, per } \tau_0 = \frac{\sigma_0}{\sqrt{3}}$$

diventa:

$$(1) \qquad \frac{\sigma^2}{\sigma_0^2} + \frac{\tau^2}{\tau_0^2} = 1 \qquad \text{che dà}: \tau = \tau_0 \sqrt{1 - \frac{\sigma^2}{\sigma_0^2}}$$

Nel nostro caso si ha: $\sigma = \frac{N}{A} + \frac{M}{I} y$ (nella ipotesi, però, approssimata, che tale reuazione sussista ancora).

Sostituendo nella (1) si ottiene:

$$(2) \qquad \tau = \tau_0 \sqrt{1 - \frac{N^2}{\sigma_0^2 A^2} - \frac{M^2}{\sigma_0^2 I} y^2 - \frac{2\,NM}{IA\,\sigma_0^2} y} = \tau_0 \sqrt{ay^2 + 2by + c}$$

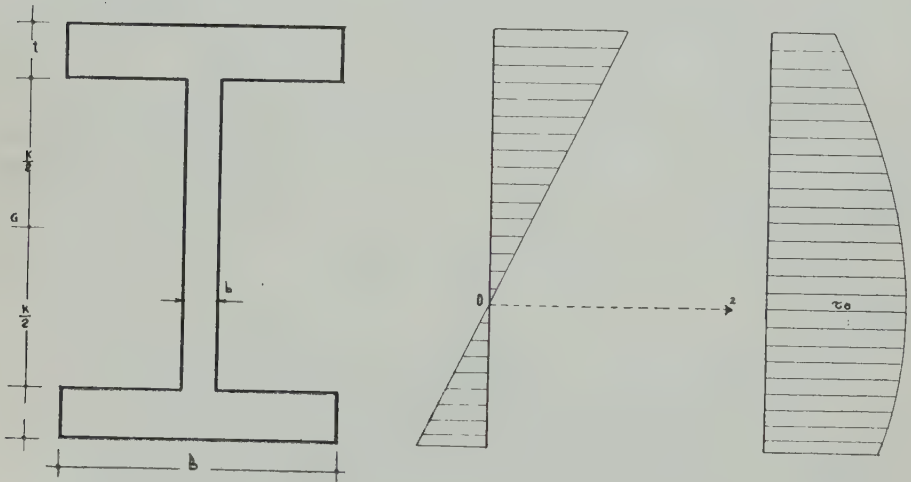



Fig. 1.

avendo posto, per semplicità:

$$a = \frac{-\,M^2}{\sigma_0^{\ 2} I} < 0\,; \quad b = \frac{-\,NM}{IA\,\sigma_0^2} < 0\,; \quad c = I - \frac{N^2}{N_0^{\ 2}} > 0.$$

Dalla (2) ricaviamo un andamento ellittico della tensione tangenziale τ, rappresentato in figura.

Evidentemente, nei punti della sezione in cui $\sigma = 0$, sarà $\tau = \tau_0$.

Proponiamoci di trovare, per questo tipo di plasticizzazione totale, quale relazione sussista tra le tre caratteristiche della sollecitazione M, N e T.

Dalla figura otteniamo:

$$T = B\tau_0 \int_{\frac{k}{2}}^{\left(\frac{k}{2}+t\right)} \sqrt{ay^2 + 2by + c}\, dy +$$

$$+ b\tau_0 \int_{-\frac{k}{2}}^{+\frac{k}{2}} \sqrt{ay^2 + 2by + c}\, dy + \int_{-\left(\frac{k}{2}+t\right)}^{-\frac{k}{2}} \sqrt{ay^2 + 2by + c}\, dy$$

nella ipotesi, già enunciata, che anche le ali assorbano lo sforzo di taglio nell'estremo limite di lavoro.

Tenuto conto che:

$$\int \sqrt{ay^2 + 2by + c}\, dy =$$

$$= \frac{1}{2a}\left[(b + ay)\sqrt{ay^2 + 2by + c} - (ac - b^2)\frac{1}{\sqrt{-a}} \text{arc sen} \frac{ay+b}{\sqrt{-\Delta}}\right]$$

essendo $a < 0$, $b < 0$, $c > 0$ e ponendo $\Delta = ac - b^2$, si ha:

$$T = B\tau_0 \left\{ \left[b + a\left(\frac{k}{2} + t\right)\sqrt{a\left(\frac{k}{2} + t\right)^2 + 2b\left(\frac{k}{2} + t\right) + c} + \right.\right.$$

$$\left. - \Delta \frac{1}{\sqrt{-a}} \text{arc sen} \frac{a\left(\frac{k}{2} + t\right) + b}{\sqrt{-\Delta}}\right] +$$

$$\left. - \left[b + a\frac{k}{2}\sqrt{a\frac{k^2}{4} + 2b\left(\frac{k}{2} + t\right) + c} - \Delta \frac{1}{\sqrt{-a}} \text{arc sen} \frac{a\frac{k}{2} + b}{\sqrt{-\Delta}}\right]\right\} +$$

$$+ b\tau_0 \left\{\left[\left(b + a\frac{k}{2}\right)\sqrt{a\frac{k^2}{2} + 2b\frac{k}{2} + c} - \Delta \frac{1}{\sqrt{-a}} \text{arc sen} \frac{a\frac{k}{2} + b}{\sqrt{-\Delta}}\right] + \right.$$

$$\left. - \left[\left(b - \frac{ak}{2}\right)\sqrt{a\frac{k^2}{4} - 2b\frac{k}{2} + c} - \Delta \frac{1}{\sqrt{-a}} \text{arc sen} \frac{-\frac{ak}{2} + b}{\sqrt{-\Delta}}\right]\right\} +$$

$$+ B\tau_0 \left\{\left[\left(b - \frac{ak}{2}\right)\sqrt{a\frac{k^2}{4} - 2b\frac{k}{2} + c} - \Delta \frac{1}{\sqrt{-a}} \text{arc sen} \frac{-\frac{ak}{2} + b}{\sqrt{-\Delta}}\right] + \right.$$

$$- \left[b - a\left(\frac{k}{2} + t\right) \sqrt{a\left(\frac{k}{2} + t\right)^2 - 2b\left(\frac{k}{2} + t\right) + c} + \right.$$

$$\left. - \Delta \frac{1}{\sqrt{-a}} \operatorname{arc\,sen} \frac{-a\left(\frac{k}{2} + t\right) + b}{\sqrt{-\Delta}} \right] \Bigg\} .$$

Per N = O ed abolendo le due ali ricaviamo le condizioni tra T ed M in fase di completa plasticizzazione per una sezione rettangolare: da N = 0 si ha: $b = 0$; $c = 1$. Considerando soltanto il termine intermedio si ottiene:

$$T = \frac{T_0}{2} \left[\sqrt{1 - \frac{M^2}{M_s^2}} + \frac{M_s}{M} \operatorname{arc\,sen} \frac{M}{M_s} \right] \qquad ^{1)}$$

Secondo caso

Si esamina la plasticizzazione completa della sezione in presenza di σ_0 su di un lembo di essa.

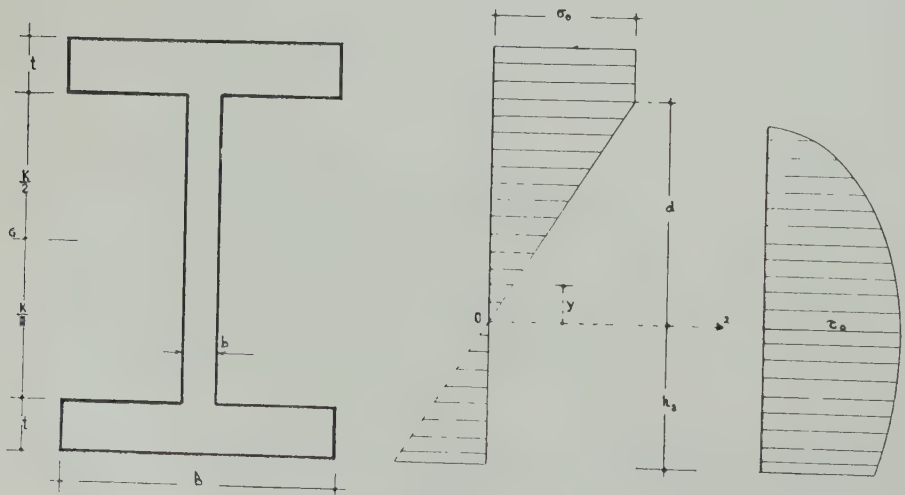



Fig. 2.

Riferiamoci alla figura n. 2: L'origine degli assi di riferimento è il punto neutro O.

---

[1]) Relazione riportata nella pubblicazione del prof. A. Galli. « L'Ingegnere », anno 1953, n. 8.

La componente normale di tensione vale $\sigma = \sigma_0 \frac{y}{d}$ e quella tangenziale: $\tau = \tau_0 \sqrt{1 - \frac{y^2}{d^2}}$.

Si presenta, pertanto, il solito diagramma ellittico della tensione tangenziale che, d'altra parte, è nulla su tutto il lembo superiore della sezione in cui $\sigma = \sigma_0$.

Ricaveremo questa volta la relazione tra le caratteristiche della sollecitazione attraverso tre relazioni parametriche, anzichè in forma implicita.

$$\mathrm{T} = \frac{\tau_0 b}{d} \int_{-\left(\frac{h}{2}-t\right)}^{d} \sqrt{d^2 - y^2}\, dy +$$

$$+ \frac{\tau_0 \mathrm{B}}{d} \int_{-\left(\frac{h}{2}-t\right)}^{-h_2} \sqrt{d^2 - y^2}\, dy = \frac{\tau_0 b}{d} \left[\frac{y}{2} \sqrt{d^2 - y^2} + \frac{d^2}{2} \operatorname{arc\,sen} \frac{y}{d} \right]_{-(h_2 - t)}^{d} +$$

$$+ \frac{\tau_0 \mathrm{B}}{d} \left[\frac{y}{2} \sqrt{d^2 - y^2} + \frac{d^2}{2} \operatorname{arc\,sen} \frac{y}{d} \right]_{-(h_2 - t)}^{-h_2} =$$

$$= \frac{\tau_0 b}{d} \left| \frac{\pi d^2}{2} - \left(\frac{h_2 - t}{2}\right) \sqrt{d^2 - (h_2 - t)^2} + \frac{d^2}{2} \operatorname{arc\,sen} \frac{-(h^2 - t)}{d} \right| +$$

$$+ \frac{\tau_0 \mathrm{B}}{d} \left[\frac{-h_2}{2} \sqrt{d^2 - h_2^2} + \frac{d^2}{2} \operatorname{arc\,sen} \frac{-h_2}{d} + \right.$$

$$\left. + \frac{(h_2 - t)}{2} \sqrt{d^2 - (h_2 - t)^2} - \frac{d^2}{2} \operatorname{arc\,sen} \frac{-(h_2 - t)}{d} \right| .$$

L'espressione di N ricavata dalla condizione di equilibrio alla traslazione nella direzione z vale:

$$\mathrm{N} = \sigma_0 \left\{ \mathrm{B}t + \frac{1}{2} db - \frac{1}{2} b \frac{(h_2 - t)^2}{d} - \frac{1}{2} \frac{2h_2 - t}{d} \mathrm{B}t \right\} .$$

Per l'equilibrio alla rotazione intorno ad O, ricaviamo, per il momento flettente, l'espressione:

$$\mathrm{M} = \sigma_0 \mathrm{B}t \left(d + \frac{t}{2}\right) + \frac{1}{3} b\sigma_0 d^2 + \frac{1}{3} \sigma_0 \frac{h_2^2}{d} - \mathrm{N} \left(d - \frac{k}{2}\right)$$

e, sostituendovi l'espressione di N si ha:

$$M = \sigma_0 \, Bt\left(d + \frac{t}{2}\right) + \frac{1}{3} \, b\sigma_0 \, d^2 + \frac{1}{3} \, \sigma_0 \, \frac{h_2^3}{d} +$$

$$- \sigma_0 \left\{ Bt + \frac{1}{2} \, bd - \frac{1}{2} \, b \, \frac{(h_2 - t)^2}{d} - \frac{1}{2} \, \frac{2h_2 - t}{p} \, Bt \right\} \left(d - \frac{k}{2}\right)$$

TERZO CASO

Si esamina la completa plasticizzazione della sezione in presenza di σ_0 su entrambi i lembi.

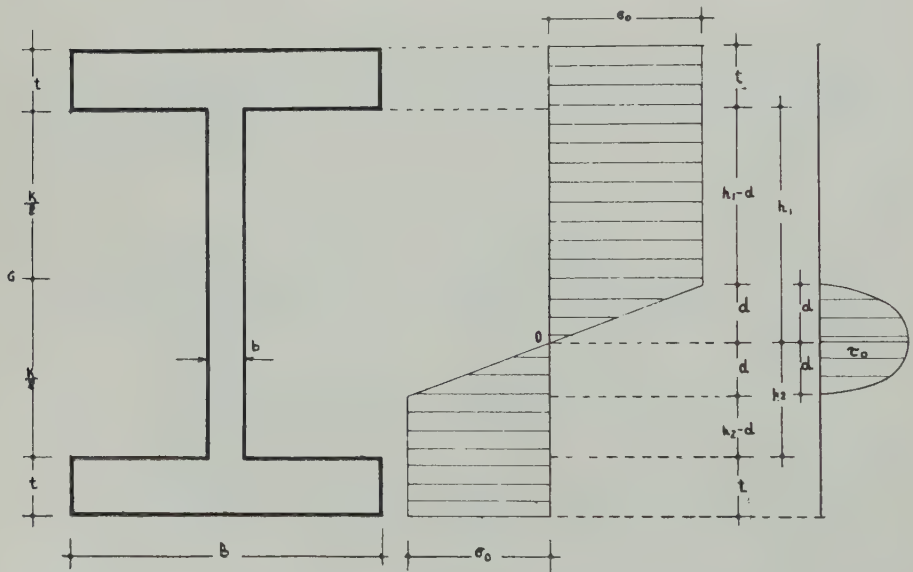
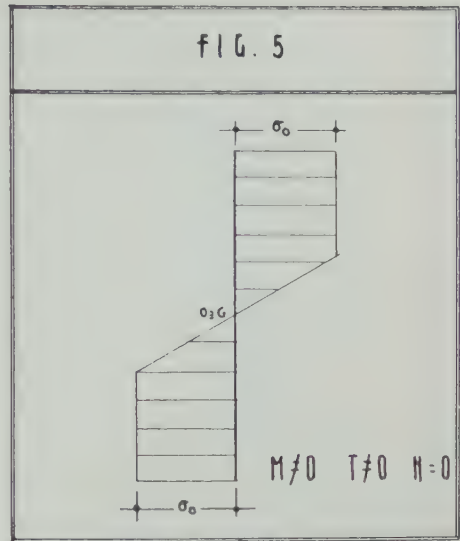
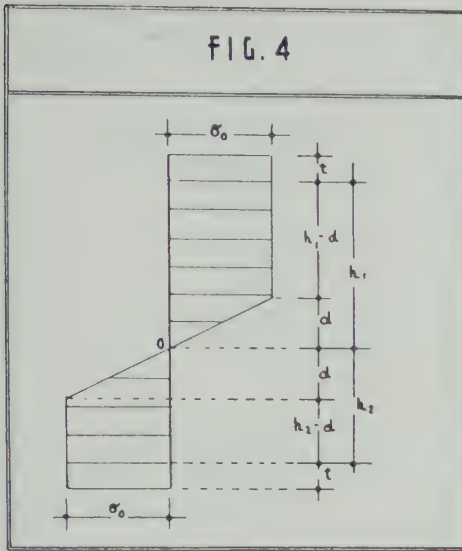



Fig. 3.

Dalle condizioni di equilibrio alla traslazione orizzontale ed alla rotazione intorno ad O si ricava:

(a) $$N = \sigma_0 \, b \, (h_1 - h_2)$$

(b) $$M = \sigma_0 \, b \left(h_1 \, h_2 - \frac{d^2}{3}\right) + \left[B\sigma_0 \, t \left(h_1 + \frac{t}{2}\right) + B\sigma_0 \, t \left(h_2 + \frac{t}{2}\right)\right]$$

che per $t \to 0$, riducendosi cioè a zero lo spessore delle ali, diventa:

$$M = \sigma_0 \, b \left(h_1 \, h_2 - \frac{d^2}{3} \right) \qquad {}^{2)}$$

La (b) è suscettibile di alcune particolari espressioni:

Per $N = 0$, cioè in fase di completa plasticizzazione, per sola presenza di momento flettente e sforzo tagliante, si ha:

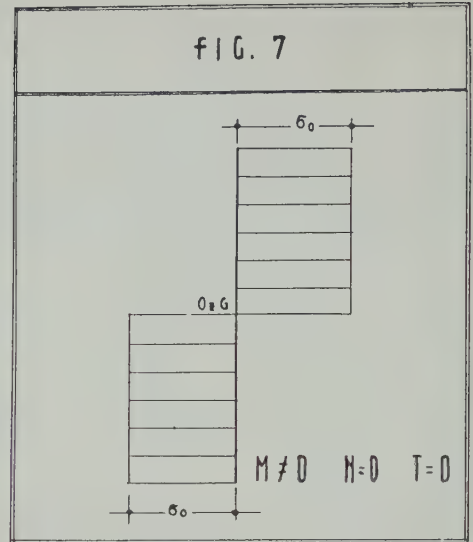
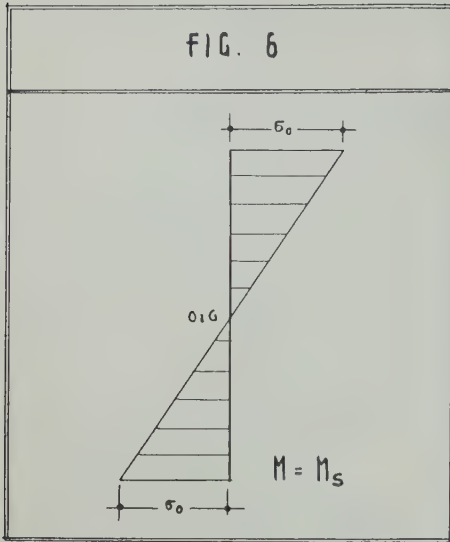
$$h_1 = h_2 = \frac{h}{2} \qquad M = \sigma_0 \, b \left(\frac{h^2}{4} - \frac{d}{3} \right) + B \, \sigma_0 \, t \, (h + t)$$

cui corrisponde il diagramma delle tensioni normali di cui alla fig. 5. Ricaviamo inoltre l'espressione di M_s cioè del momento flettente che provoca la prima plasticizzazione negli estremi lembi delle ali.

$$M_s = \frac{\sigma_0 \, h^3}{12 \left(\frac{h}{2} + t \right)} + B \sigma_0 \, t \, (h + t) - \frac{2 \, \sigma_0 \, t}{\left(\frac{h}{2} + t \right)} \, t \, B \left(\frac{h}{2} + \frac{2}{3} \, t \right)$$

e per $t \to 0$ $\lim\limits_{t \to 0} M_s = \dfrac{\sigma_0 \, b \, h^2}{6}$.

---

2) Relazione riportata nella pubblicazione dei proff. Franciosi e Giangreco, Giornale del Genio Civile, anno 1954, n. 5.

Dalla (b) per $d = 0$ ricaviamo l'espressione del momento limite (sempre per $N = 0$).

$$M_0 = \frac{\sigma_0\, b\, h^2}{4} + \left[B\sigma_0\, t \left(\frac{h}{2} + \frac{t}{2} \right) + B\sigma_0\, t \left(\frac{b}{2} + \frac{t}{2} \right) \right]$$

e per $t \rightarrow 0$ $\lim\limits_{t \to 0} M_0 = \dfrac{\sigma_0\, b\, h^2}{4}$.

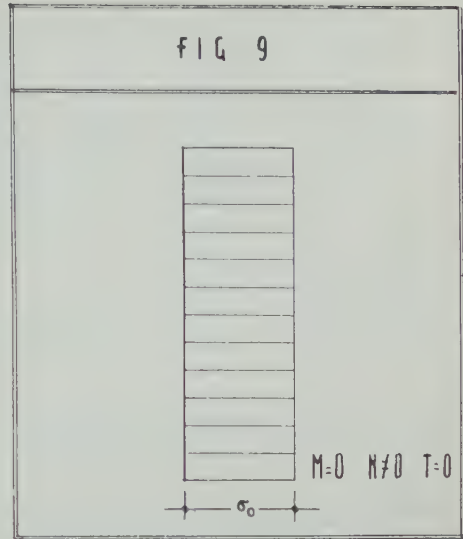
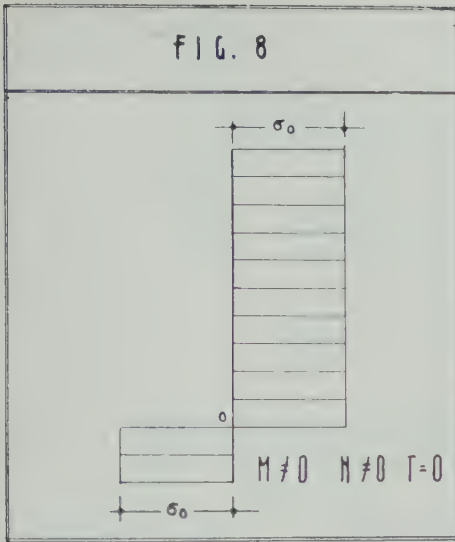
Se invece $N \neq 0$ e $T = 0$ si ha:

$$N = \sigma_0\, b\, (h_1 - h_2) \quad M = \sigma_0\, b h_1\, h_2 + \left| B\sigma_0\, t \left(h_1 + \frac{t}{2} \right) + B\sigma_0\, t \left(h_2 + \frac{t}{2} \right) \right|.$$

Per $M = 0$ e $T = 0$ si ha

$$N_0 = \sigma_0\, bh + 2\, \sigma_0\, Bt.$$

Ritornando nuovamente ad esaminare il caso nelle condizioni più generali (plasticizzazione completa in presenza di sforzo normale, momento flettente e sforzo tagliante) si ha per lo sforzo di taglio:

$$T = 2\, b \int_0^d \tau\, dy.$$

D'altra parte, dalle condizioni di HENCKY VON MISES si ricava:

$$\tau^2 = \frac{\sigma_0{}^2 - \sigma^2}{3} = \frac{\sigma_0{}^2}{3}\left(1 - \frac{y^2}{d^2}\right) = \tau_0{}^2\ \frac{d^2 - y^2}{d^2}\,.$$

Il diagramma delle tensioni tangenziali è, pertanto, ellittico con tangenti orizzontali agli estremi.

Pertanto

(c) $$T = \frac{b\, d\tau_0\, \pi}{2} \text{ da cui } d = \frac{2\,T}{b\,\pi\,\tau_0}$$

Determiniamo ora l'equazione che lega, in forma implicita, le tre caratteristiche M, N e T che danno, per la sezione considerata, completa plasticizzazione.

Per $h_1 = h - h_2$ la (b) dà:

$$M = \sigma_0\, b\left|(h - h_2)\, h_2 - \frac{d^2}{3}\right| + \left|B\sigma_0\, t\left(h - h_2 + \frac{t}{2}\right) + B\sigma_0\, t\left(h_2 + \frac{t}{2}\right)\right|$$

la (a) invece diventa: $h = \dfrac{h}{2} - \dfrac{N}{2\sigma_0\, b}$

e sostituendo si ha:

$$M = \sigma_5\, b \left[\frac{h^2}{2} - \frac{Nh}{2\sigma_0\, b} - \left(\frac{h^2}{4} + \frac{N^2}{4\sigma_0^2 b^2} - \frac{N\,h}{2\sigma_0\, d} \right) - \frac{d^2}{3} \right] +$$

$$+ B\sigma_0\, t \left| \frac{h}{2} + \frac{t}{2} + \frac{N}{2\sigma_0\, b} \right| + B\sigma_0\, t \left| \frac{h}{2} + \frac{t}{2} - \frac{N}{2\sigma_0\, b} \right|$$

ma dalla (c) ricaviamo $d = \dfrac{2\,T}{b\,\pi\,\tau_0}$

e quindi:

$$\text{(d)} \qquad M = \frac{\sigma_0\, bh^2}{4} - \frac{N_0\, b}{4\sigma_0^2\, b^2} N^2 - \frac{4\sigma_0\, b}{3\pi^2\, b^2\, \tau_0^2} T^2 + B\sigma_0\, t \left(\frac{h}{2} + \frac{t}{2} \right)$$

Per un determinato valore di t, nello spazio M, N e T la (d) è la equazione della superficie spaziale luogo di N, M e T.

$$\text{(d')} \qquad M + \frac{N_0\, b}{4\sigma_0^2\, b^2} N^2 + \frac{4\sigma_0\, b}{3\pi^2\, b\, \tau_0^2} T^2 - \left| \frac{\sigma_0\, bh^2}{4} + B\sigma_0\, t \left(\frac{h}{2} + \frac{t}{2} \right) \right| = 0.$$

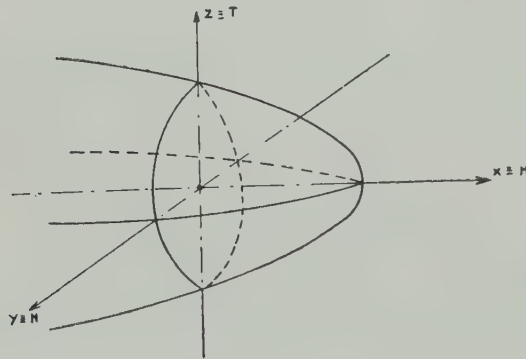



Fig. 10.

Poniamo

$$M = x\,; \quad \frac{N_0\, b}{4\sigma_0^2\, b^2} = b\,; \quad N = y\,; \quad \frac{4\sigma_0\, b}{3\,\pi^2\, b^2\, \tau_0^2} = c\,; \quad T = z$$

$$\frac{\sigma\, b\, h^2}{4} = p \qquad B\,\sigma_0\, t \left(\frac{h}{2} + \frac{t}{2} \right) = a$$

la (d′) acquista la forma: $x + by^2 + cz^2 - (a + d) = 0$
che, nello spazio $x\ y\ z$ rappresenta un paraboloide ellittico.

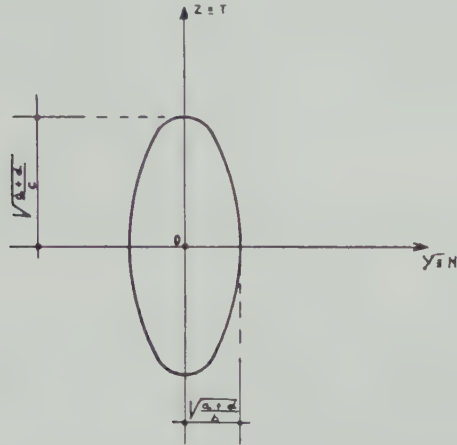



Fig. 11.

Rappresentiamo nelle successive figure l'intersezione del paraboloide con i piani coordinati.

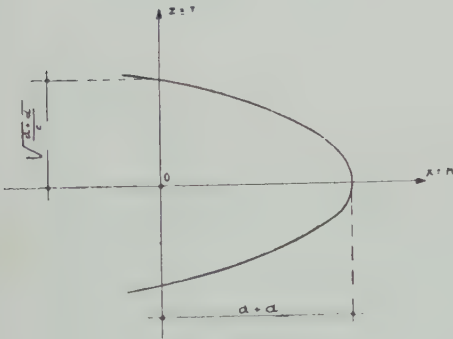
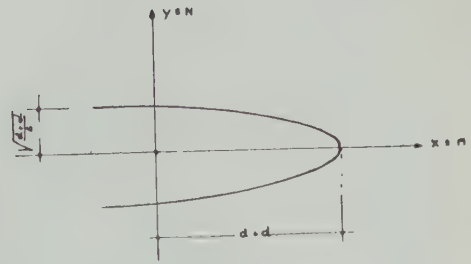



Fig. 12. Fig. 13

Le ali della sezione determinano, nel complesso, una espansione del paraboloide nello spazio M, N, T; del resto del tutto prevedibile.

Riassunto. — Per una più esatta determinazione del coefficiente di sicurezza, nel calcolo a rottura, la tendenza moderna è di tener conto anche del contributo della caratteristica Tagliante.

Lungo tali direttive, con riferimento alle condizioni di plasticizzazione di Hencky e Von Mises, l'A. introduce, nel calcolo a rottura di una sezione a doppo T, lo sforzo di Taglio in presenza del momento flettente e dello sforzo normale.

In tale lavoro, interessante nel campo delle strutture metalliche, si estendono alla sezione a doppo T, alcuni recenti studi riguardanti l'introluzione della caratteristica tagliante nel calcolo a rottura di una sezione rettangolare soggetta a sforzo normale e a momento flettente.

A seconda delle diverse possibilità di crisi della sezione, l'A. ha determinato i corrispondenti diagramma delle tensioni tangenziali ed i relativi domini di plasticizzazione delle tre caratteristiche M, N e T fornendone, anche, le rispettive rappresentazioni geometriche.

Summary. — In order to determine more closely the safety factor in the breaking calculation, the modern trend also takes in account the contributory factor of the shearing characteristic.

In compliance to that and having regard to Hencky's and Von Mises' plasticisation conditions, the Autor introduces in the breaking calculation of a double-Tee cross-section the shearing stress, in presence of the bending moment and of the normal stress.

The work, which proves interesting in the field of metal structures, extends to the double-Tee sections some recent studies concerning the introduction of the shearing characteristic in the breaking calculation of a rectangular cross-section subjected to normal stress and to bending moment.

According to the different possibilities of failures of the section, the Autor has traced the correspondent diagrams of the tangential sections and the respective plasticisation ratios of the three features M, N and T, for which the geometric representations are also given.

Le linee di influenza per distorsioni nel calcolo in fase elasto-plastica di strutture monodimensionali inflesse

Nota del dott. **Giuliano Augusti**, *presentata dal socio ord.* **V. Franciosi**

(Adunanza del dì 2 maggio 1959)

« Limit design » e rottura localizzata.

1) Mentre i metodi classici di calcolo delle strutture monodimensionali si limitano a considerare la fase elastica, oggi si va sempre più diffondendo il « limit design » o « calcolo a rottura », in cui si tien conto delle estreme risorse del materiale, assumendo generalmente come diagramma tensioni-deformazioni la bilatera con secondo lato orizzontale e indefinito OAB_∞ (Fig. 1), la quale corrisponde nella sollecitazione monoassiale a un compor-

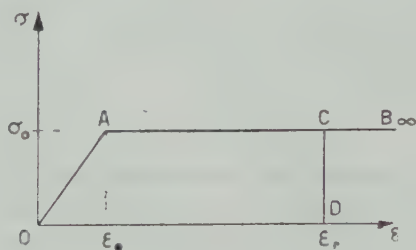



Fig. 1.

tamento perfettamente elastico secondo la legge di Hooke fino alla tensione di snervamento σ_o, e quindi perfettamente plastico con possibilità di allungamenti qualsiasi per σ_o costante.

A questo diagramma σ-ε consegue il diagramma momenti-curvature $OABD_\infty$ (Fig. 2): per $M = M_S$ le fibre più distanti dall'asse neutro raggiungono la sollecitazione di snervamento σ_o [1]). Finchè $M < M_S$, la rela-

[1]) Si prendono in considerazione strutture semplicemente inflesse lungo l'asse di simmetria verticale della sezione, considerando perciò trascurabili gli effetti dello sforzo normale e del taglio. Si suppongono inoltre uguali tra loro le σ_o a trazione e a compressione, e che la sezione presenti anche un asse di simmetria orizzontale. Così le plasticizzazioni si raggiungono contemporaneamente al lembo superiore e inferiore, e si vanno estendendo gradualmente al crescere del momento flettente, mentre in corrispondenza dell'asse baricentrico restano costantemente nulle σ ed ε.

zione momenti-curvature M — 1/R è quella lineare valida in campo elastico:

$$\text{(a)} \qquad \frac{1}{R} = \frac{M}{EI}\,;$$

per $M > M_S$ la 1/R aumenta più rapidamente e il diagramma presenta un asintoto orizzontale $M = M_{lim}$. Nell'applicazione usuale del « limit design » — secondo il cosidetto « metodo delle cerniere plastiche » — si assume come

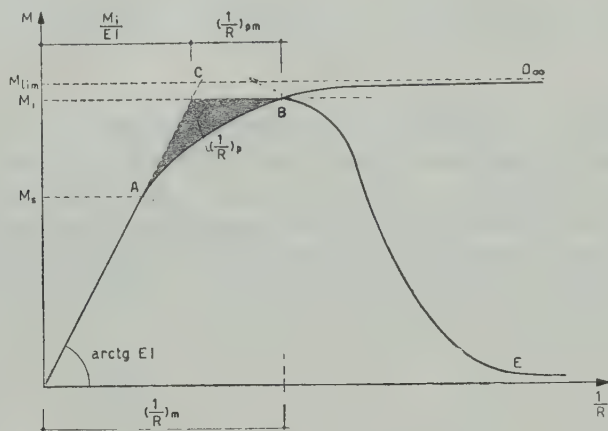



Fig. 2.

diagramma momenti-curvature la bilatera indefinita OCD_{∞}, supponendo così un primo tratto di comportamento perfettamente elastico della intera sezione, fino a raggiungere M_{lim}, e poi la formazione di una « cerniera plastica »; si definisce « rottura » lo stadio in cui si formano cerniere plastiche in numero e disposizione sufficiente a provocare la deformabilità cinematica della struttura [2]).

2) Così operando si suppone che i due tronchi di trave collegati dalla « cerniera plastica » possano ruotare l'uno rispetto all'altro di un angolo comunque grande senza che la cerniera plastica perda l'attitudine a trasmettere il momento M_{lim} (secondo la anzidetta relazione M — 1/R), il che presuppone che le fibre della zona plasticizzata possano subire qualsiasi variazione di lunghezza senza rompersi: questo non è certamente aderente al vero, stante l'esistenza di un allungamento di rottura ε_r per ogni materiale.

Questa considerazione ha portato alcuni autori a porre un limite supe-

---

[2]) Tra le molte opere generali che trattano ampiamente il procedimento delle cerniere plastiche, ricordiamo quelle del FRANCIOSI [1], del BAKER e altri [2], del NEAL [3], del HODGE [4] oltre alla memoria originale di GREENBERG e PRAGER [5] e alla relativa discussione [6].

riore alle deformazioni e ad approssimare il diagramma σ-ε con la bilatera con secondo lato limitato OACD (Fig. 1). Il diagramma momenti-curvature si modifica di conseguenza nella OABE (Fig. 2): infatti, quando si è raggiunto per $M = M_i$ (momento di innesco) l'allungamento di rottura ε_r nelle fibre più lontane dall'asse neutro, aumentando ulteriormente la curvatura viene a mancare il contributo delle fibre che via via si rompono e quindi il momento resistente diminuisce tendendo asintoticamente a zero all'aumentare della curvatura [3]).

In questo spirito conviene individuare lo stadio di rottura con quello in cui si raggiunge il momento di innesco in una qualsiasi sezione: infatti a questo punto in corrispondenza di questa sezione la struttura inizierebbe a lesionarsi, perdendo la sua funzionalità anche senza raggiungere la deformabilità cinematica. A questo criterio di calcolo, detto della « rottura localizzata » [7] [8], faremo ricorso nei paragrafi seguenti.

3) In realtà, tuttavia, la critica da cui è derivato il metodo della rottura localizzata è molto meno valida di quanto possa apparire in un primo momento. Questo metodo si basa infatti essenzialmente sull'ipotesi che il principio di conservazione delle sezioni piane conservi la sua validità fino alla rottura e che sia quindi possibile valutare, seguendo questo principio, quando le fibre estreme raggiungono l'ε_r senza tener conto delle ulteriori possibilità di adattamento del materiale, da cui può derivare una maggiore deformabilità elasto-plastica e un andamento del diagramma $M — 1/R$ più vicino a quello bilatero ideale, di quanto non sia il diagramma calcolabile nell'ipotesi di conservazione delle sezioni piane.

Pertanto i metodi, come quello che qui si propone, nei quali il carico di rottura si calcola in base al criterio della rottura localizzata e della conservazione delle sezioni piane, devono considerarsi senz'altro prudenziali e tali da fornire valori convenzionali (e sempre in difetto) del carico di rottura. Essi, data d'altronde la piccola discordanza di risultati numerici rispetto al metodo delle cerniere plastiche [4]), vanno al più affiancati a questo ultimo ove si voglia un ulteriore controllo basato su ipotesi più prudenziali.

---

[3]) I valori di M_S ed M_i possono essere calcolati per ogni sezione, ammessa l'ipotesi della conservazione delle sezioni piane. Per la sezione rettangolare $b.h$ essi valgono rispettivamente:

$$M_S = \sigma_0 \frac{bh^2}{6}, \tag{b}$$

$$M_i = \sigma_0 \frac{bh^2}{4}\left[1 - \frac{1}{3}\left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_r}\right)^2\right] \tag{c}$$

Per la sezione rettangolare sono state determinate le relazioni momento-curvatura valide, sempre nell'ipotesi della conservazione delle sezioni piane, per $M_S \leq M \leq M_i$ e per $M \geq M_i$ [7].

[4]) Negli esempi riportati ai nn. 16 e 17, con il criterio della rottura localizzata si

LE STRUTTURE INFLESSE IN FASE ELASTO-PLASTICA.

4) Il procedimento esposto nel seguito, oltre che per la determinazione — con le limitazioni discusse — del carico di rottura, può utilizzarsi anche per la risoluzione di una struttura monodimensionale in fase elasto-plastica, cioè sottoposta a un sistema di carichi tali da comportare il superamento del momento M_S in alcuni tronchi ma non la rottura: in ogni sezione è perciò $M < M_i$.

Il calcolo del momento flettente in questa fase può impostarsi considerando la curvatura composta di due aliquote: la « curvatura elastica » $(1/R)_e = M/EI$ e la « curvatura plastica » $(1/R)_p$, quest'ultima diversa da zero solo dov'è $M > M_S$ (Fig. 2) [5]). Si possono allora applicare i metodi usualmente adoperati per lo studio in fase elastica, con la sola attenzione di portare in conto la curvatura totale invece della sola curvatura elastica. Seguendo questo criterio è per esempio possibile scrivere le equazioni dei tre e dei quattro momenti generalizzate [9]; ovvero ricavare il diagramma del momento flettente in alcuni casi semplici [10] [11]. Il carico di rottura per questa via si otterrebbe facendo crescere gradualmente il carico e calcolando a ogni passo il corrispondente diagramma del momento, finchè in una sezione venga raggiunto il momento d'innesco [6]).

5) È opportuno invece considerare il diagramma del momento flettente in fase elasto-plastica come somma di due diagrammi: il « momento elastico », che si avrebbe sotto quel carico se la struttura non presentasse plasticizzazioni (e che è ricavabile dall'ordinario calcolo in fase elastica); e

---

ottengono valori del carico di rottura pari rispettivamente al 95% e al 92% di quelli ottenuti col metodo delle cerniere plastiche.

[5]) Per $M = M_i$ la curvatura totale assume il massimo valore tollerabile senza rotture:

$$\left(\frac{1}{R}\right)_m = 2\,\frac{\varepsilon_r}{h}\,, \tag{d}$$

e corrispondentemente le curvature elastica e plastica valgono rispettivamente:

$$\left(\frac{1}{R}\right)_{em} = \frac{M_i}{EI}\,; \tag{e}$$

$$\left(\frac{1}{R}\right)_{pm} = \left(\frac{1}{R}\right)_m - \left(\frac{1}{R}\right)_{em} = 2\,\frac{\varepsilon_r}{h} - \frac{M_i}{EI}\,. \tag{f}$$

[6]) GALLI e RENZULLI [7] propongono invece un procedimento di successive correzioni del diagramma del momento fornito dal metodo delle cerniere plastiche. Si arriva così direttamente alla determinazione del carico di rottura, ma — oltre a presupporsi eseguito il calcolo col procedimento delle cerniere plastiche — non si tien conto delle curvature elastiche generate nella struttura dalla presenza delle curvature plastiche, come è stato già osservato [9].

il « momento correttivo », dovuto alla presenza delle curvature plastiche $(1/R)_p$ precedentemente definite.

Per il calcolo del momento correttivo si possono considerare le $(1/R)_p$ come delle distorsioni di Volterra distribuite $\mu = -(1/R)_p$ [7]).

In una struttura isostatica queste distorsioni non hanno effetto sullo stato tensionale ma solo sulle deformazioni: il momento correttivo è perciò nullo e il momento flettente cresce proporzionalmente al carico anche in fase elasto-plastica, finchè in una sezione si raggiunge il momento d'innesco e quindi la rottura.

In una struttura iperstatica, invece, un sistema di distorsioni genera uno stato di sollecitazione: nel nostro caso proprio quello che abbiamo chiamato « momento correttivo », che quindi sarebbe ricavabile — se fossero note le $\mu = -(1/R)_p$ — dalla teoria delle linee d'influenza. Il momento correttivo M_{X_c} nella generica sezione X, detta m_X l'ordinata corrente della linea d'influenza del momento in X per una distorsione $\Delta\alpha$ viaggiante [8]), è dato da:

$$\text{(g)} \qquad M_{X_c} = \int_{\Sigma_i \Delta_i} \mu \, m_X \, dx = -\Sigma_i \int_{\Delta_i} \left(\frac{1}{R}\right)_p m_X \, dx ;$$

dove gli integrali vanno estesi a tutti i tratti Δ_i in cui la curvatura plastica è diversa da zero [12].

In una struttura costituita da elementi ad asse rettilineo, il diagramma del momento flettente provocato da un qualunque sistema di distorsioni ha per ogni campata un andamento lineare: pertanto il momento correttivo è completamente determinato quando ne sono noti i valori nelle sezioni di estremità delle campate. Per queste sezioni soltanto è quindi necessaria la conoscenza delle linee d'influenza.

Il valore delle curvature plastiche che compaiono nella (g) non è — in generale — noto a priori, dipendendo proprio dal diagramma del momento effettivo che si vuol determinare: perciò il calcolo del « momento correttivo » e comunque la soluzione di una struttura in fase elasto-plastica non è in generale perseguibile che per successive approssimazioni [9]).

---

[7]) Secondo le usuali convenzioni, una distorsione si considera positiva quando fa compiere lavoro positivo alle caratteristiche positive della sollecitazione, applicate alle facce del taglio; alla curvatura si attribuisce lo stesso segno del momento che la provoca.

[8]) La linea d'influenza del momento in X per una distorsione $\Delta\alpha$ viaggiante coincide — com'è noto — con il diagramma del momento flettente provocato da una distorsione $\Delta\alpha = +1$ concentrata in X.

[9]) Johnson e Sawyer hanno recentemente proposto di considerare le curvature plastiche come distorsioni di Volterra concentrate nei punti di momento massimo [13], ma questa approssimazione — oltre a non portare nessuna sostanziale semplificazione dei calcoli, quando si usano le linee d'influenza per distorsioni — può talvolta causare notevoli errori nel calcolo del momento correttivo, come nel caso della trave studiata al n. 17, dove il momento correttivo M_{B_c}, corrispondente al diagramma del momento di secondo

Dato il carattere permanente delle deformazioni plastiche, le $(1/R)_p$ permangono nella struttura anche dopo l'eliminazione del carico che le ha causate, e così il « momento correttivo » da esse provocato. Nel caso che questo a sua volta superi in qualche sezione il momento M_S, all'atto dello scarico nasceranno nuove deformazioni plastiche.

6) Si noti che nei paragrafi precedenti si è implicitamente supposto

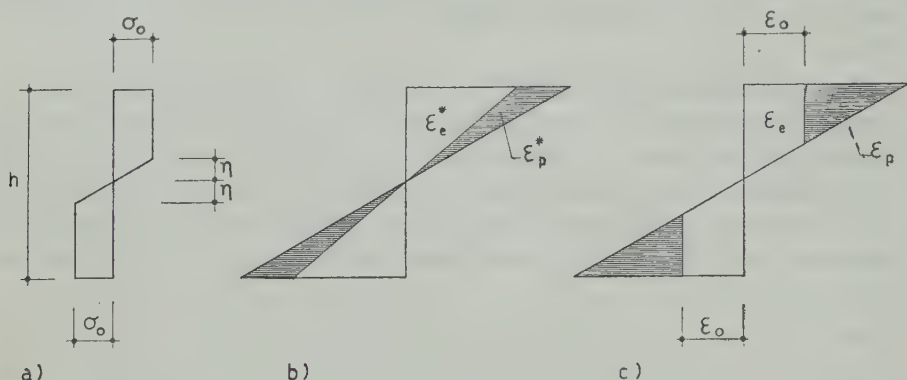



Fig. 3.

di dividere idealmente il diagramma delle ε effettive in una sezione parzialmente plasticizzata come nella Fig. 3b, con

(h₁) $$\varepsilon_e^* = \frac{M}{EI}\, y \,,$$

secondo la formula del Navier (y è la distanza dall'asse neutro);

(h₂) $$\varepsilon_p^* = \varepsilon - \varepsilon_e^* .$$

La effettiva distinzione tra deformazioni elastiche e deformazioni plastiche è invece quella della Fig. 3c, dove è:

(i₁) $$\varepsilon_e = \frac{\sigma}{E} \,,$$

con la σ data dalla Fig. 3a;

(i₂) $$\begin{aligned} \varepsilon_p &= \varepsilon - \varepsilon_e \,, \qquad \text{per } y > \eta \,; \\ \varepsilon_p &= 0 \qquad\quad , \qquad \text{per } y \leq \eta \,. \end{aligned}$$

Alla effettiva distribuzione delle deformazioni plastiche corrisponde quindi una distorsione non di Volterra, ma si può facilmente ricavare dalle

tentativo, risulta di 300 kg. cm. o di 800 kg. cm. a seconda che sia valutato per distorsioni plastiche distribuite o concentrate.

(h) e (i) che le distorsioni plastiche delle Fig. 3b e 3c hanno la stessa « curvatura media », cioè che è:

$$\int_A \frac{\varepsilon_p^* y}{I} dA = \int_A \frac{\varepsilon_p y}{I} dA : \qquad (l)$$

quindi la sostituzione dell'una all'altra è lecita, essendo stato dimostrato dal prof. FRANCIOSI che gli effetti statici in una struttura monodimensionale di due distorsioni con le stesse « caratteristiche » sono identici a mezzo di effetti locali [12] [14].

LA DETERMINAZIONE DEL MOMENTO FLETTENTE IN FASE ELASTO-PLASTICA.

7) Alla luce di quanto si è finora detto, il diagramma del momento flettente in fase elasto-plastica provocato da un dato sistema di carichi Q, si può determinare per successive approssimazioni nel modo seguente [10]).

Si tracci innanzitutto il diagramma del « momento elastico », e sia $M_e(x)$: per alcune sezioni, di ascissa $\bar{x}$, sarà $M_e(\bar{x}) \geq M_S$. Si assuma un diagramma di momenti di primo tentativo $M_1(x)$ in equilibrio con Q: rispetto a $M_e(x)$ converrà in generale diminuire il valore assoluto dei momenti dov'è maggiore il rapporto $\left|\frac{M_e(\bar{x})}{M_S}\right|$.

Il diagramma $M_1(x)$ fornisce quello delle $(1/R)_p$ e quest'ultimo, attraverso la (g), il diagramma del momento correttivo. Sommando il momento correttivo così ottenuto al momento elastico $M_e(x)$, si ha un diagramma $M_1'(x)$. Se fosse $M_1(x) = M_1'(x)$, il diagramma di primo tentativo sarebbe quello esatto. Poichè ciò in generale non avviene, si assume un diagramma di secondo tentativo $M_2(x)$, intermedio tra $M_1(x)$ ed $M_1'(x)$, e si ripetono le operazioni descritte, ottenendo un diagramma $M_2'(x)$. Si itera il procedimento fino a ottenere dopo j tentativi praticamente $M_j(x) \equiv M_j(x)$.

Un esempio numerico riportato in seguito chiarirà meglio il procedimento.

Si noti che se si scegliesse per diagramma iniziale di un tentativo quello

---

[10]) L'unica limitazione di validità dei procedimenti proposti — oltre quelle insite nel criterio della rottura localizata, discusse al n. 2, e nella teoria delle linee d'influenza, e cioè la validità del principio di sovrapposizione degli effetti — è l'assenza di sforzo normale e di distorsioni del tipo λ, fattori questi che alterano sia la relazione momenti-curvature, sia la distribuzione delle sollecitazioni. Da qui le ipotesi limitative della nota [1]) (del resto verificate nella maggior parte dei casi reali), ipotesi d'altro canto non necessarie quando la struttura si comporta come isostatica rispetto alle variazioni di lunghezza dei suoi elementi (p. es. una trave continua con un appoggio fisso e gli altri scorrevoli).

finale del tentativo precedente, il procedimento — di solito — non risulterebbe convergente.

La determinazione del carico di rottura.

8) Sulla nostra struttura agisca un sistema di carichi fissi Q^* e di carichi accidentali Q: vogliamo adesso determinare direttamente il moltiplicatore di rottura γ relativo ai soli carichi accidentali. Con ciò si intende dire che la struttura si rompe sotto i carichi $Q^* + \gamma Q$: il caso del « carico proporzionale » si ha per $Q^* = 0$ [1] [15]. Avendo assunta l'ipotesi della rottura localizzata, in corrispondenza dei carichi $Q^* + \gamma Q$ sarà:

$$(m) \quad \begin{aligned} &M = M_i \text{, in una o più sezioni ;} \\ &M < M_i \text{, in tutte le altre sezioni.} \end{aligned}$$

Possiamo allora scegliere i successivi diagrammi di tentativo in modo che siano in equilibrio con un sistema di carichi $Q^* + \gamma_j Q$, e rispettino le (m). Per ogni tentativo j^{mo} si determinerà innanzitutto il « momento elastico », quindi si eseguiranno le operazioni descritte al n. 6. Se il diagramma del momento $M_j'(x)$ supererà in una o più sezioni il momento d'innesco M_i, nel tentativo successivo si prenderà $\gamma_{j+1} < \gamma_j$, e viceversa. È in generale conveniente scegliere i vari diagrammi $M_j(x)$ in modo che siano compresi tra un diagramma di momento elastico e il diagramma del momento a rottura nel metodo delle cerniere plastiche. I « momenti elastici » dei successivi tentativi supereranno M_i in alcune sezioni, ma trattandosi di diagrammi ideali ciò non preoccupa.

Alcuni semplici esempi numerici chiariranno meglio il procedimento.

Il problema delle distorsioni impresse.

9) Nel caso che sulla struttura agisca — da solo o contemporaneamente a un sistema di forze — un sistema Σ di distorsioni impresse, concentrate o distribuite, si può anche parlare di un « momento elastico » e di un « momento correttivo », intendendo il primo come quello che il sistema Σ provocherebbe in una struttura di materiale indefinitivamente elastico, il secondo come il momento provocato dalle sole distorsioni plastiche. Si possono quindi anche in questo caso applicare i procedimenti dei nn. 7 e 8, a seconda che si desideri il diagramma del momento per un dato Σ, o il moltiplicatore di rottura delle distorsioni [16].

In particolare il « momento elastico » potrà essere anch'esso fornito dalle linee d'influenza del momento per distorsioni viaggianti, che utilizziamo per il calcolo del « momento correttivo ».

Il calcolo del momento correttivo.

10) Il valore dell'integrale (g) nel caso più generale è ottenibile soltanto numericamente, in quanto la legge di variazione della curvatura plastica $(1/R)_p$ non è esprimibile analiticamente, dipendendo dai valori del momento flettente nel tratto Δ_i, e dal valore della $\mu = -(1/R)_p$ che per ciascuna sezione lungo Δ_i (in genere variabile) corrisponde al momento in essa agente. Per il calcolo analitico di (g) dovrebbero quindi esser note le espressioni analitiche del diagramma del momento e della relazione $\mu = f(M, x)$, essendo x l'ascissa corrente lungo Δ_i.

Più sotto sono date le espressioni analitiche di (g) valide per diagrammi del momento lineare e parabolico, nell'ipotesi di sezione costante lungo Δ_i e per la seguente relazione momenti-curvature plastiche:

$$\text{(n)} \qquad |\mu| = \left|\left(\frac{1}{R}\right)_p\right| = \left(\frac{1}{R}\right)_{pm} \cdot \left(\frac{M - M_S}{M_i - M_S}\right)^2 .$$

11) Se lungo Δ_i il momento varia linearmente da M_S ad $M^* \leq M_i$ (Fig. 4a), la $\mu = -(1/R)_p$ varia parabolicamente (Fig. 4b). Il corrispondente tratto della linea d'influenza essendo — come già sappiamo — un segmento di retta, il momento correttivo corrispondente è:

$$\text{(o)} \qquad M_e = \int_{\Delta_i} \mu\, m\, dx = -\left(\frac{1}{R}\right)^* \cdot \left(m^* \frac{\Delta_i}{3} + i_m \frac{\Delta_i^2}{12}\right);$$

in cui:

$(1/R)^*$ è la curvatura plastica corrispondente a M^*, secondo la (n),

m^* è l'ordinata della linea d'influenza nella sezione in cui $M = M^*$,

i_m è l'inclinazione della linea d'influenza,

$(1/R)^*$ ed m^* vanno introdotte col loro segno [11]),

i_m va presa con lo stesso segno di m^* se l'ordinata della linea d'influenza cresce (in valore assoluto) passando dalla sezione in cui $M = M^*$ a quella in cui $M = M_S$, e viceversa.

Il valore di Δ_i è facilmente ricavabile, noto il diagramma del momento, da relazioni di proporzionalità.

12) Se il momento flettente è generato da un carico uniforme q, esso

---

[11]) Cfr. nota [7]).

ha l'andamento parabolico della Fig. 5a; di conseguenza la $\mu = -(1/R)_p$ varia secondo una curva del quart'ordine (Fig. 5b) e invece della (*o*) vale la (*p*):

$$\text{(p)} \qquad M_c = \int_{\Delta_i} \mu\, m\, dx = -\frac{8}{15}\left(\frac{1}{R}\right)^{*} \cdot m^{*} \cdot \Delta_i\ ;$$

in cui:

$(1/R)^*$ è la curvatura plastica per $M = M^*$,

m^* è l'ordinata della linea d'influenza nella stessa sezione,

$(1/R)^*$ ed m^* vanno introdotte con il loro segno,

Δ_i è dato da:

$$\text{(q)} \qquad \Delta_i = \sqrt{8\,\frac{M^* - M_S}{q}}\ .$$

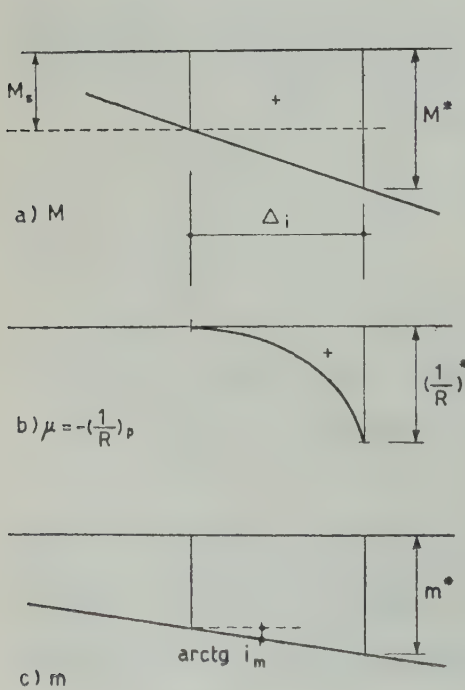



Fig. 4.

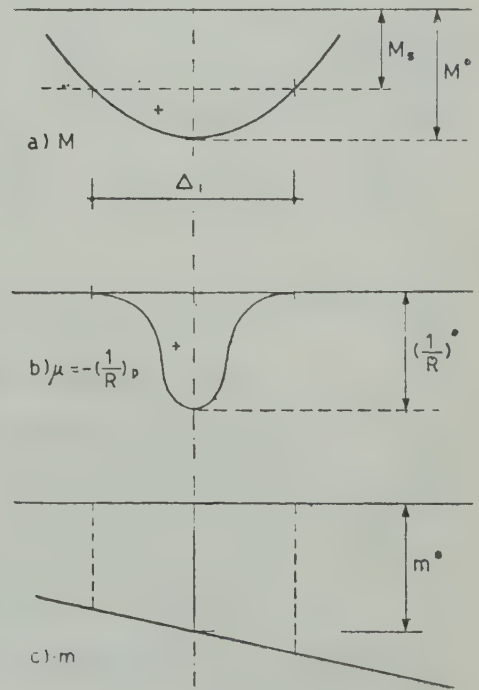



Fig. 5.

13) Nel caso di una cuspide nel diagramma del momento (Fig. 6), questo può essere approssimato con la tangente, senza notevole errore data

la relativamente piccola ampiezza di Δ_i. Si applica quindi la *(o)*. Se V è il taglio, cioè l'inclinazione del diagramma del momento, la Δ_i è fornita da:

$$\text{(r)} \qquad \Delta_i = \frac{M^* - M_S}{V},$$

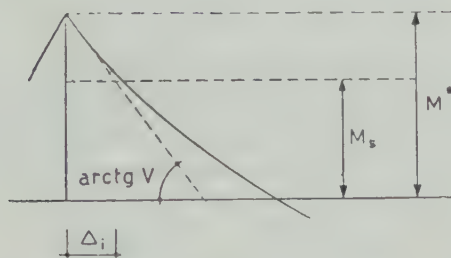



Fig. 6.

leggendo le grandezze al secondo membro in valore assoluto.

STRUTTURE AD ALTA INDETERMINAZIONE STATICA.

14) Di un procedimento semplificato si può talvolta far uso nel caso in cui i tratti Δ_i siano in numero minore delle iperstatiche del sistema. Sia data per esempio la trave continua a sei campate della Fig. 7, in regime elasto-plastico sotto il carico q indicato in figura: le incognite iperstatiche sono i sette momenti negli incastri di estremità e sugli appoggi intermedi.

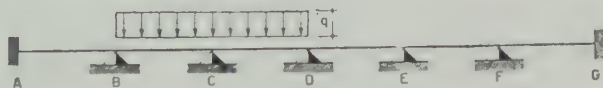



Fig. 7.

Si può prevedere che distorsioni plastiche si producano solo in tre brevi tratti Δ_i intorno ai nodi B,C,D. Si traccino le linee d'influenza per $\Delta\alpha$ viaggiante m_B, m_C, m_D; e, assunto il primo diagramma di tentativo $M_1(x)$, si ottiene il momento correttivo in B,C,D — secondo il procedimento esposto al n. 7 — dalla (g):

$$M_{Be} = \Sigma_i \int_{\Delta_i} \mu \, m_B \, dx$$

e analoghe.

Per risparmiare la determinazione delle linee d'influenza m_A, m_E, m_F, m_G possiamo pensare che se le distorsioni plastiche fossero concentrate

in B,C,D, invece di essere distribuite lungo i Δ_i, il momento da esse provocato in A,E,F,G varierebbe di pochissimo: si può quindi assimilare l'effetto delle $\mu = -(1/R)_p$ a quello di distorsioni concentrate Θ_i, di valore:

$$\Theta_i = \int_{\Delta_i} \mu \, dx \; ;$$

cioè pari all'area del diagramma delle μ.

Il diagramma del momento provocato da una delle Θ_i si ottiene subito moltiplicando per Θ_i la corrispondente linea d'influenza [12]); quindi il momento correttivo in A,E, etc. si ottiene, per sovrapposizione di effetti, dalla:

$$M_{Ac} = \Sigma_i \, \Theta_i \, m_i^{(A)} \qquad (i = B, C, D) \; ;$$

e analoghe, $m_i^{(A)}$ essendo l'ordinata in A della linea d'influenza per $\Delta\alpha$ viaggiante relativa alla sezione i.

Esempi numerici.

15) Si ricerchi il diagramma del momento flettente nella trave metallica, a sezione rettangolare e intradosso parabolico, della Fig. 8a, sottoposta a un carico uniforme $q = 70$ t.m.$^{-1}$. Le dimensioni della trave si ricavano dalla figura; l'incastro in A è rigido, quello in B ha una cedibilità angolare elastica:

$$\gamma_B = 1.250 \text{ kg.}^{-1} \text{ cm.}^{-1} \; ;$$

le caratteristiche del materiale sono:

$$\sigma_0 = 3.000 \text{ kg. cm.}^{-2}$$

$$E = 2 \cdot 10^5 \text{ kg. cm.}^{-2}$$

$$\varepsilon_r = 0{,}25.$$

Nella tabella 1 si riportano le caratteristiche delle sezioni di mezza trave [13]). Il calcolo elastico, sviluppato in base ai coefficienti forniti dal manuale dello Schleicher [14]), fornisce il diagramma del momento riportato in

---

[12]) Cfr. nota [8]).

[13]) Nella (c) si è trascurato $\frac{1}{3}\left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_r}\right)^2$ rispetto all'unità, ponendo quindi $M_i = M_{\lim}$; nella (f) si è trascurato il secondo addendo rispetto al primo, ponendo quindi $\left(\frac{1}{R}\right)_{pm} = 2\,\frac{\varepsilon_r}{h}$.

[14]) *Taschenbuch für Bauingenieure*, pag. 1388. Berlin, Springer Verlag, 1943.

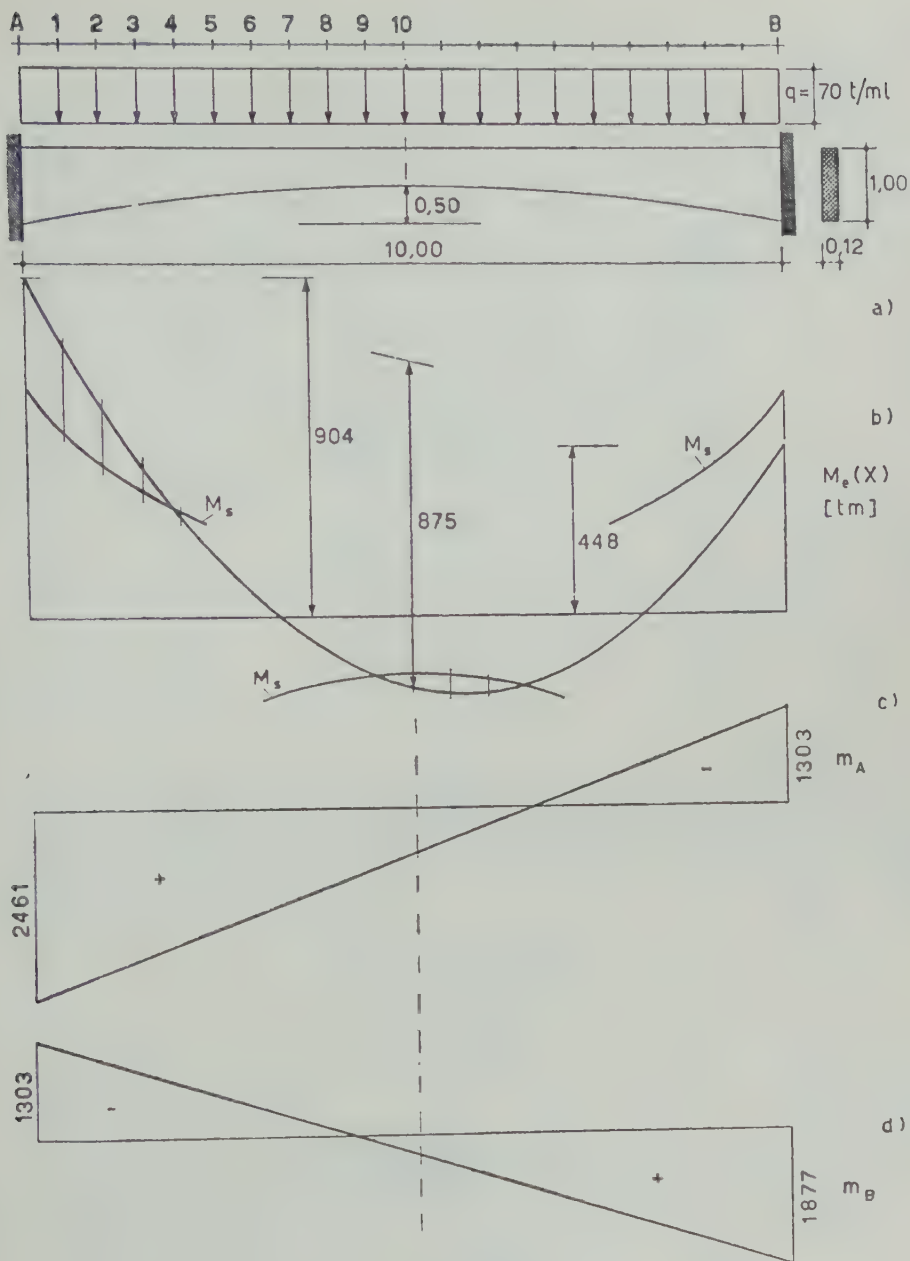



Fig. 8.

Fig. 8b; le linee d'influenza dei momenti d'incastro per $\Delta\alpha$ viaggiante sono in Fig. 8c e 8d. Il calcolo elasto-plastico si è svolto — assunta la relazione (n) tra curvature plastiche e momenti — in via grafico-analitica secondo quanto detto ai nn. 7 e 10, ed è riassunto nella Tabella 2. (Il procedimento grafico

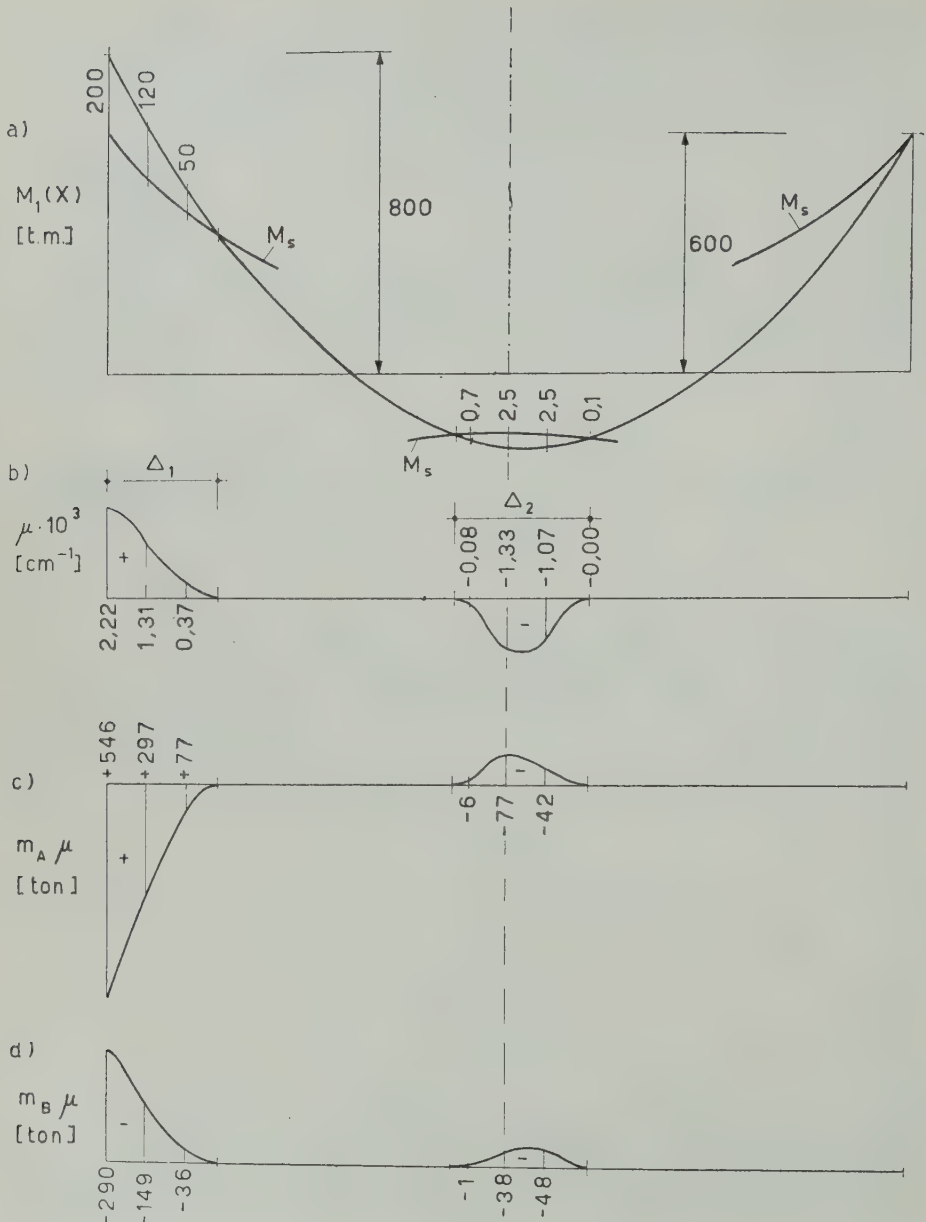



Fig. 9.

è esemplificato nella Fig. 9, relativa al primo tentativo). Dopo tre tentativi si è ottenuto, con notevole approssimazione:

$$M_A = -740 \text{ t.m.}$$

$$M_B = -660 \text{ t.m.}$$

TABELLA 1.

SEZ.	ALTEZZA	M_S	M_i	$\left(\frac{1}{R}\right)_{pm}$	J
	cm.	t.m.	t.m.	cm.$^{-1}$	cm.^{4}
A	100,0	600,00	900,00	0,0050	$1{,}000 \cdot 10^6$
1	90,5	491,40	737,10	0,0055	
2	82,0	403,44	605,16	0,0061	
3	74,5	333,00	499,50	0,0067	
4	68,0	277,44	416,16	0,0074	
5	62,5	234,36	351,54	0,0082	
6	58,0	201,84	302,76	0,0086	
7	54,5	178,20	267,30	0,0092	
8	52,0	162,24	243,36	0,0096	
9	50,5	153,00	229,50	0,0099	
10	50,0	150,00	225,00	0,0100	$0{,}125 \cdot 16^6$

16) Si ricerca adesso il moltiplicatore di rottura γ della forza F agente sulla trave di Fig. 10a, a sezione costante rettangolare $2 \cdot 4$ cm.^{2}. Il calcolo di γ si è eseguito tutto per via numerica, usando le formule del n. 11; le caratteristiche del materiale sono:

$$\sigma_0 = 3'150 \text{ kg. cm.}^{-2}$$
$$E = 2{,}1 \cdot 10^6 \text{ kg. cm.}^{-2}$$
$$\varepsilon_r = 3{,}50 \cdot 10^{-2}.$$

Dalle (*b*) e (*c*) si ha:

$$M_S = 16'800 \text{ kg. cm.}$$
$$M_i = 25'185 \text{ kg. cm.}$$

Dalle (*d*) (*e*) (*f*) (*n*):

$$(1/R)_m = 0{,}01750 \text{ cm.}^{-1}$$
$$(1/R)_{em} = 0{,}00112 \text{ cm.}^{-1}$$
$$(1/R)_{pm} = 0{,}01638 \text{ cm.}^{-1}$$

$$|\mu| = \left|\left(\frac{1}{R}\right)_p\right| = 0{,}01638 \left(\frac{M - 16'800}{8'385}\right)^2 \text{ cm.}^{-1}$$

TABELLA 2.

TENTATIVO	$j =$	1	2	3
Momenti	M_{jA}	— 800	— 700	— 750
iniziali	M_{jB}	— 600	— 700	— 650
	Δ_1	1,36	0,86	1,14
	Δ_2	1,71	1,48	1,42
	Δ_3	0,00	0,86	0,36
$\int_{\Delta_1} \mu m_A dx$		+ 630	+ 120	+ 310
$\int_{\Delta_2} \mu m_A dx$		— 140	— 110	— 120
$\int_{\Delta_3} \mu m_A dx$		—	— 60	— 10
$\int_{\Delta_1} \mu m_B dx$		— 320	— 60	— 180
$\int_{\Delta_2} \mu m_B dx$		— 90	— 60	— 60
$\int_{\Delta_3} \mu m_B dx$		—	+ 90	+ 10
Momenti	$M_{jA}^{(c)}$	+ 490	— 50	+ 180
correttivi	$M_{jB}^{(c)}$	— 410	— 30	— 230
Momenti	M_{jA}'	— 410	— 950	— 720
finali	M_{jB}'	— 860	— 480	— 680

Momenti in t.m. Δ_i in m.

Il calcolo elastico fornisce:

$$M_B = - 0{,}4615\ M_H$$

$$M_H = + 0{,}8125\ M_0\ ,$$

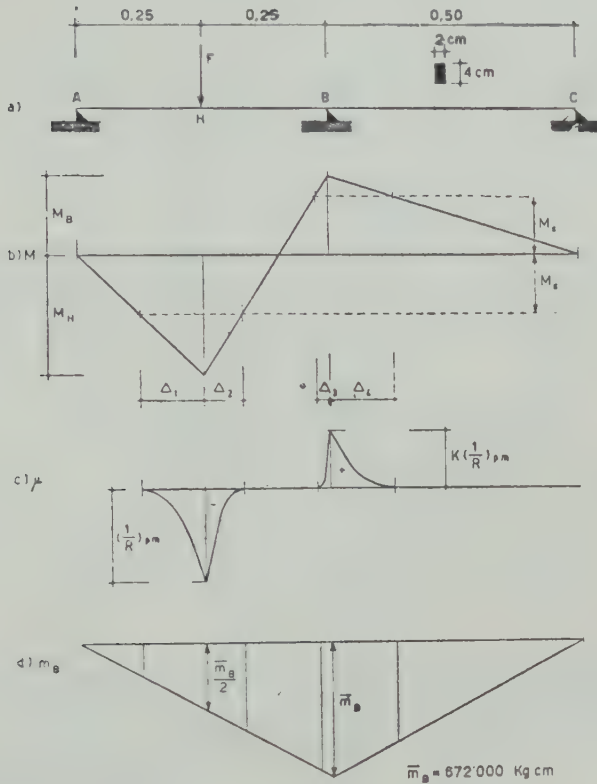



Fig. 10.

con M_0 ordinata massima della superficie semplice dei momenti. In fase di rottura è:

$$M_H = M_i = + 25'185\ \text{kg. cm.}$$

$$0{,}4615\ M_i < |M_B| < M_i$$

e corrispondentemente il diagramma delle curvature plastiche si presenta come in Fig. 10c, dove K è dato da:

$$K = \left(\frac{|M_B| - M_S}{M_i - M_S} \right)^2 = \left(\frac{|M_B| - 16'300}{8'385} \right)^2$$

TABELLA 3.

TENTATIVO	$j =$	1	2	3	4
Momenti iniziali	$\lvert M_{jB}/M_{jH} \rvert$	0,70	0,80	0,85	0,87
	$M_{jH} = M_i$	+ 25′185	+ 25′185	+ 25′185	+ 25′185
	M_{jB}	— 17′630	— 20′150	— 21′410	— 21′910
	$M_o = \frac{\gamma F l}{4}$	34′000	35′260	35′890	36′140
Momento elastico	$M_{jH}^{(e)}$	+ 27′625	+ 28′650	+ 29′160	+ 29′365
	$M_{jB}^{(e)}$	— 12′750	— 13′220	— 13′460	— 13′550
	Δ_1	8,32	8,32	8,32	8,32
	Δ_2	4,90	4,62	4,50	4,45
	Δ_3	0,48	1,93	2,47	2,71
	Δ_4	2,35	8,31	10,76	11,66
	K	0,0098	0,1674	0,3022	0,3709
Momento correttivo	$M_{jB}^{(c)}$	— 23′320	— 16′790	— 8′610	— 3′940
	$M_{jH}^{(c)}$	— 11′660	— 8′395	— 4′305	— 1′970
Momenti finali	M'_{jH}	+ 15′965	+ 20′255	+ 24′855	+ 27′395
	M'_{jB}	— 40′950	— 30′010	— 22′070	— 17′490
	$\lvert M'_{jB}/M'_{jH} \rvert$	2,56	1,48	0,89	0,64

Momenti in kg. cm. Δ_i in cm.

Essendo la linea d'influenza del momento in B quella riportata in Fig. 10d, il relativo momento correttivo è fornito dalle (*g*), (*o*):

$$M_{Bc} = -\left(\frac{1}{R}\right)_{pm} \left[\frac{\overline{m}_B}{2}\frac{\Delta_1}{3} - \frac{\overline{m}_B}{50}\frac{\Delta_1^2}{12} + \frac{\overline{m}_B}{2}\frac{\Delta_2}{3} + \frac{\overline{m}_B}{50}\frac{\Delta_2^2}{12}\right] +$$

$$+ \left(\frac{1}{R}\right)_{pm} \cdot K \cdot \left[\overline{m}_B \frac{\Delta_3}{2} - \frac{\overline{m}_B}{50}\frac{\Delta_3^2}{12} + \overline{m}_B \frac{\Delta_4}{2} - \frac{\overline{m}_B}{50}\frac{\Delta_4^2}{12}\right] =$$

$$= -0{,}01638 \cdot 672'000 \cdot \left[\frac{\Delta_1}{6} - \frac{\Delta_1^2}{600} + \frac{\Delta_2}{6} + \frac{\Delta_2^2}{600} - \right.$$

$$\left. - K\left(\frac{\Delta_3}{3} - \frac{\Delta_3^2}{600} + \frac{\Delta_4}{3} - \frac{\Delta_4^2}{600}\right)\right].$$

Il calcolo è riassunto nella Tabella 3. Dopo quattro tentativi — essendo $M_o = \frac{\gamma F l}{4}$ compreso tra i valori corrispondenti al terzo e al quarto — si è trovato:

$$35'890 \text{ kg. cm.} < M_0 < 36'140 \text{ kg. cm.}$$

$$2'870 \text{ kg.} < \gamma F < 2'890 \text{ kg.}$$

Il metodo delle cerniere plastiche, con $M_{lim} = 25'200$ kg. cm., dà:

$$\gamma' F = 3'025 \text{ kg.}$$

17) Si voglia ora, per la stessa trave del n. 16, il moltiplicatore di rottura del carico della Fig. 11a. Il diagramma del momento flettente si presenta come in Fig. 11b; i massimi momenti positivi nelle campate AB e BC sono dati rispettivamente da [15]):

$$M_{max AB} = M^N = M_0 + \frac{M_B}{2} + \frac{M_B^2}{16\, M_0}$$

$$M_{max BC} = M_{N'} = \frac{M_0}{2} + \frac{M_B}{2} + \frac{M_B^2}{8\, M_0},$$

---

[15]) Il diagramma del momento dovuto a un carico uniforme q sulla trave appoggiata AB di luce l, più una coppia M_B applicata all'estremo B, è dato da:

$$M = \frac{q}{2}(lx - x^2) + M_B \frac{x}{l}$$

essendo x l'ascissa misurata dall'estremo A. Il massimo di M si verifica per:

$$\frac{dM}{dx} = \frac{q}{2}(l - 2x) + \frac{M_B}{l} = 0$$

cioè nel punto N di ascissa n:

$$n = AN = \frac{l}{2} + \frac{M_B}{ql} = \frac{l}{2} + \frac{M_B\, l}{8\, M_0},$$

e si verificano nelle sezioni N ed N′, fornite da:

$$n = \mathrm{AN} = \frac{l}{2} + \frac{\mathrm{M_B}\, l}{8\, \mathrm{M_0}}$$

$$n' = \mathrm{CN'} = \frac{l}{2} + \frac{\mathrm{M_B}\, l}{4\, \mathrm{M_0}}$$

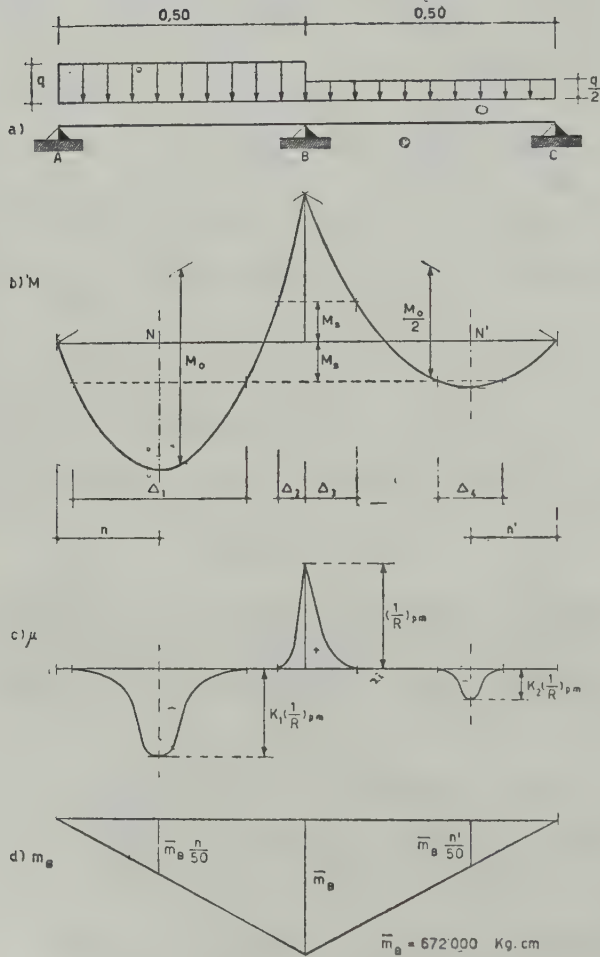



Fig. 11.

---

e vale:

$$\mathrm{M}_{max} = \mathrm{M_N} = \frac{ql^2}{8} + \frac{\mathrm{M_B}}{2} + \frac{\mathrm{M^2_B}}{2ql^2} = \mathrm{M_0} + \frac{\mathrm{M_B}}{2} + \frac{\mathrm{M^2_B}}{16\, \mathrm{M_0}},$$

avendo posto:

$$\mathrm{M_0} = \frac{ql^2}{8}.$$

(Nelle formule precedenti, M_o è la freccia della parabola del momento in AB).

Quando sono noti M_B ed M_N, la M_o si ottiene dalla:

$$M_0 = \frac{M_N - \frac{M_B}{2} + \sqrt{M_N(M_N - M_B)}}{2}$$

Il calcolo elastico fornisce:

$$M_B = \quad 0{,}75\ M_0\ ; \qquad \left|\frac{M_N}{M_B}\right| = 0{,}88.$$

Il momento d'innesco in B si raggiungerebbe, se i momenti crescessero proporzionalmente al carico, per:

$$M_0 = + \frac{M_i}{0{,}75} = + \ 33'580 \text{ kg. cm.}$$

Siccome il diagramma delle curvature plastiche si presenta come in Fig. 11c il momento correttivo è dato, secondo le (g) (n) (o) (p), da: [16])

$$M_{Bc} = -\left(\frac{1}{R}\right)_{pm} \cdot K_1 \cdot \left(\frac{8}{15}\,\overline{m}_B\,\frac{n}{50}\,\Delta_1\right) + \left(\frac{1}{R}\right)_{pm} \cdot \left(\overline{m}_B\,\frac{\Delta_2}{3} - \frac{\overline{m}_B}{50}\,\frac{\Delta_2^2}{12}\right) +$$

$$+ \left(\frac{1}{R}\right)_{pm} \cdot \left(\overline{m}_B\,\frac{\Delta_3}{3} - \frac{\overline{m}_B}{50}\,\frac{\Delta_3^2}{12}\right) - \left(\frac{1}{R}\right)_{pm} \cdot K_2 \cdot \left(\frac{8}{15}\,\overline{m}_B\,\frac{n'}{50}\,\Delta_4\right) =$$

$$= 0{,}01638 \cdot 672'000 \cdot \left[\frac{\Delta_2}{3} - \frac{\Delta_2^2}{600} + \frac{\Delta_3}{3} - \frac{\Delta_3^2}{600} - \frac{8}{750}\left(K_1\,n\Delta_1 + K_2\,n'\Delta_2\right)\right]$$

con $$K_1 = \left(\frac{M_N - 16'800}{8'385}\right)^2 \qquad \text{per } M_N > 16'800 \text{ kg. cm.}$$

$$K_2 = \left(\frac{M_{N'} - 16'800}{8'385}\right)^2 \qquad \text{per } M_{N'} > 16'800 \text{ kg. cm.}$$

---

[16]) Da questa espressione ci si può facilmente render conto della ragione della grande differenza nella valutazione del momento correttivo M_{Bc} per distorsioni plastiche distribuite o concentrate, che si ha in questo caso (Nota [9])). Infatti, se ogni distorsione plastica fosse concentrata nella sezione di momento massimo, dalla (o) andrebbe eliminato il termine quadratico in Δ_i, mentre la (p) resterebbe invariata. È immediato vedere il notevole effetto che la soppressione dei termini in Δ_i^2 ha in questo caso. Nell'esempio del paragrafo precedente invece, i termini quadratici in Δ_i si compensano all'incirca mutuamente, e quindi la loro soppressione avrebbe un effetto trascurabile, ma per puro caso.

TABELLA 4.

TENTATIVO	$j =$	1	2
Momenti iniziali	M_{jo}	34′600	34′200
	M_{jB}	— 25′185	— 25′185
	M_{jN}	+ 23′155	+ 22′765
	$M_{jN'}$	$< M_S$	$< M_S$
	$\|M_{jN}/M_{jB}\|$	0,919	0,904
Momento elastico	$M_{jB}^{(e)}$	— 25′950	— 25′650
	Δ_1	21,430	20,880
	Δ_2	2,563	2,588
	Δ_3	4,442	4,528
	Δ_4	0	0
	K_1	0,5744	0,5061
	K_2	—	—
	n	20,45	20,40
	n'	—	—
Momento correttivo	$M_{jB}^{(c)}$	— 4′330	+ 300
Momenti finali	M'_{jB}	— 30′280	— 25′350
	M'_{jN}	+ 21′115	+ 22′695
	$\|M'_{jN}/M'_{jB}\|$	0,697	0,896

Momenti in kg. cm.; Δ_i ed n in cm.

I calcoli sono riassunti nella Tabella 4. (Per ogni tentativo si è prefissato M_{jB} ed M_{jo}). Dopo due tentativi si ha:

$$M_0 = \frac{\gamma q l^2}{8} \cong 34'200 \text{ kg. cm.}$$

$$\gamma q \cong 107 \text{ kg. cm.}^{-1}$$

Il metodo delle cerniere plastiche, con $M_{lim} = 25'200$ kg. cm., fornisce:

$$\gamma' q = 117,4 \text{ kg. cm.}^{-1}$$

Napoli, Istituto di Scienza delle Costruzioni e Costruzioni di Ponti, marzo-aprile 1959.

Riassunto. — Si propone un procedimento di successive approssimazioni, basato sulle linee d'influenza per distorsioni viaggianti e applicabile alle strutture semplicemente inflesse, che fornisce il diagramma del momento flettente in fase elasto-plastica o il moltiplicatore di rottura di un sistema di forze o distorsioni, nell'ipotesi della rottura localizzata. Si sviluppano alcuni esempi numerici.

Summary. — From the theory of influence lines for travelling distortions is deduced a trial-and-error method that gives the bending moment diagram in elasti-plastic beams and frames, or the collapse factor of loads (forces or impressed distortions), assumed that collapse will occur when the ultimate moment is first attained at any section of the structure. Some numerical examples are computed.

BIBLIOGRAFIA

[1] V. Franciosi. *Ponti ad arco ad impalcato sospeso*, Cap. VII. Milano, Hoepli, 1958.

[2] J. F. Baker, M. R. Horne, J. Heyman. *The steel skeleton*, Vol. II: *Plastic behaviour and design*. Cambridge, University Press, 1956.

[3] B. G. Neal. *The plastic methods of structural analysis*. Londra, Chapmann & Hall Ltd., 1956.

[4] Ph. G. Hodge. *Plastic analysis of structures*. New York, Mc Graw-Hill, 1959.

[5] H. J. Greenberg, W. Prager. *Limit design of beams and frames*. Proc. A.S.C.E., 1951.

[6] L. E. Grinter, I. K. Silvermann, V. Franciosi ed altri. *Discussion of limit design of beams and frames*. Proc. A.S.C.E., 1952.

[7] A. Galli, T. Renzulli. *Contributo all'evoluzione del metodo delle cerniere plastiche: metodo della rottura localizzata*. « Giornale del Genio Civile », 1954.

[8] H. A. Sawyer. *Elasti-plastic design of single-span beams and frames*. Proc. A.S.C.E., 1955.

[9] T. Renzulli. *Sul calcolo delle strutture monodimensionali in regime elasto-plastico.* Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat. Napoli, 1954.

[10] G. Grandori. *Un metodo grafico-analitico per il calcolo di travi inflesse in regime elasto-plastico.* « Il Cemento », 1957.

[11] O.Belluzzi. *Sul calcolo di travi iperstatiche in regime plastico.* « Giornale del Genio Civile », 1955.

[12] A. Galli. *Lezioni di Scienza delle Costruzioni,* Vol. III, Cap. 25. Napoli, Pellerano & del Gaudio, 1957.

[13] L. P. Johnson, H. A. Sawyer. *Elasti-plastic analysis of continous frames and beams.* Proc. A.S.C.E., 1958.

[14] V. Franciosi. *Il principio di equivalenza nelle strutture monodimensionali soggette a distorsioni concentrate.* Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat. Napoli, 1953.

[15] V. Franciosi. *Il procedimento del « limit design » per carico non proporzionale.* « La Ricerca », Napoli, 1954.

[16] E. Bruzzese. *Il problema delle distorsioni nel calcolo a rottura.* Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat. Napoli, 1958.

Studio della associazione piridina-pirrolo

Nota di **Liliana Jannelli** *e di* **Paolo Giordano Orsini**
presentata dal socio corr. **Ugo Beretta**

(Adunanza del dì 2 maggio 1959)

Il sistema piridina-pirrolo ha da tempo attratto l'attenzione degli sperimentatori alla ricerca di interazioni tra le due sostanze. Le indagini, condotte per vie diverse, rivelano sempre la presenza di un composto di addizione, ma non sembrano condurre tutte allo stesso valore del rapporto di combinazione tra le due sostanze.

M. Deželić [1] e collaboratori hanno avanzato l'ipotesi della formazione di un composto di associazione tra due molecole di pirrolo e una di piridina, perchè la curva viscosità-frazione molare presenta un massimo in corrispondenza della frazione 0,7 di pirrolo.

Dallo studio dello spettro I.R. di miscele equimolecolari di pirrolo e piridina, A. M. Buswell, J. R. Downing e W. H. Rodebush [2] hanno dedotto la presenza di un intenso legame idrogeno tra le due sostanze. Ad analoghe conclusioni è pervenuto V. M. Zezyulinskiĭ [3], studiando lo spettro I.R. sia di miscele delle due sostanze sia di soluzioni delle due sostanze in differenti solventi.

Successivamente S. N. Vinogradov e R. H. Linnell [4] hanno eseguito determinazioni di densità, indice di rifrazione, viscosità, calori di mescolamento relativamente all'intero sistema e hanno misurato l'assorbimento nello I.R. di soluzioni diluite di pirrolo e piridina in CCl_4. A parte le misure di viscosità che presentano un massimo in corrispondenza di una frazione molecolare pari a 0,7 di pirrolo, tutte le altre misure sembrano suggerire un rapporto di combinazione 1:1. Sulla base di questa constatazione gli AA. hanno anche applicato con successo la legge di azione di massa servendosi dei risultati spettroscopici e calorimetrici.

Infine N. Fuson, P. Pineau e M. L., Josien [5] in un lavoro condotto per via spettroscopica su una serie di complessi di addizione, solvente il tetracloruro di carbonio, calcolano per la coppia piridina-pirrolo la esotante di associazione assumendo un rapporto di combinazione 1:1.

Si è pertanto pensato di completare le ricerche sul sistema eseguendo misure di costante dielettrica delle soluzioni in benzene, prendendo lo spunto da due lavori [6] e [7], nei quali si studia appunto la formazione di com-

plessi di addizione in un solvente inerte, attraverso la determinazione della costante dielettrica o dell'indice di rifrazione delle soluzioni; la formazione di un complesso generalmente è accompagnata dal manifestarsi di un massimo (o minimo) di queste grandezze al variare della composizione.

Il problema è stato da noi impostato nel modo seguente: si supponga di preparare una serie di soluzioni, a molarità totale costante c, di due sostanze A e B in un opportuno solvente inerte, facendo variare ciascuna delle molarità singole, in modo da coprire l'intero intervallo di concentrazioni compreso tra 0 e c. Se si indicano con s, a, b e x le concentrazioni molari del solvente, di A, di B e dell'eventuale complesso di addizione AB, e con ε_S, ε_A, ε_B, ε_{AB} le loro costanti dielettriche, generalmente funzioni della composizione, per la costante dielettrica della soluzione si può scrivere:

$$\varepsilon = \frac{1}{a + b - x + s} \left[\varepsilon_S\, s + \varepsilon_A (a - x) + \varepsilon_B (b - x) + \varepsilon_{AB}\, x \right], \tag{1}$$

nell'ipotesi che A e B interagiscano secondo lo schema:

$$A + B \rightleftarrows AB.$$

Sempre in questa ipotesi la costante di associazione assume la forma:

$$K = \frac{x}{(a - x)(b - x)}. \tag{2}$$

Ricavando dalla (2) il valore di x e sostituendolo nella (1), tenendo anche presente che $a+b=c$, si ottiene:

$$\varepsilon = \frac{1}{c + s - x} \left[\varepsilon_S\, s + (\varepsilon_A - \varepsilon_B)\, a + \varepsilon_B\, c + \frac{\alpha\beta}{2} - \frac{\beta}{2} \sqrt{\alpha^2 - 4ac + 4a^2} \right], \tag{1'}$$

in cui si è posto per brevità: $\alpha = \dfrac{cK + 1}{K}$; $\beta = \varepsilon_{AB} - \varepsilon_A - \varepsilon_B$.

Derivando rispetto ad a ed uguagliando a zero si ottiene il valore di a_m in corrispondenza del quale la costante dielettrica della soluzione passa per un massimo. Questo valore di a_m non coincide con quello $c/2$ in corrispondenza del quale si ha la formazione della massima quantità di composto AB, ma se ne discosta di un ammontare $a_m - \dfrac{c}{2}$ il quale, trascurando nella (1') x in confronto a $c+s$, assume il valore:

$$a_m - \frac{c}{2} = \frac{\varepsilon_A - \varepsilon_B}{2(\varepsilon_{AB} - \varepsilon_B - \varepsilon_A)} \sqrt{\left(\frac{cK + 1}{K}\right)^2 - 4\, a_m c + 4\, a_m^2}$$

La posizione del massimo cioè è influenzata dai valori relativi di ε_A, ε_B ed ε_{AB}. Potendosi ricavare una formula simile per una qualsiasi altra grandezza intensiva, se ne deduce che il criterio, da taluni adottato di far coincidere il rapporto di combinazione con quello $\frac{a}{c-a}$ nel punto di massimo, sia da considerarsi errato.

La costante dell'equilibrio di associazione può essere calcolata introducendo nella equazione (2) i valori sperimentali di a e di b nonchè i valori di x che si possono ricavare dalla (1)

$$x = \frac{(a + b + s)\,\varepsilon - \varepsilon_S\, s - \varepsilon_A\, a - \varepsilon_B\, b}{\varepsilon + \varepsilon_{AB} - \varepsilon_A - \varepsilon_B} \tag{3}$$

La grandezza ε_{AB} che compare nella (1) e nella (3), può essere calcolata a partire da misure eseguite su soluzioni contenenti un forte eccesso di uno dei due soluti. Infatti se la soluzione contiene un forte eccesso di A, si può ritenere che l'ammontare di B presente si trasformi integralmente in AB per cui la (1) si semplifica come segue:

$$\varepsilon' = \frac{1}{s + a} \left| \varepsilon_S\, s + \varepsilon_A\,(a - b) + \varepsilon_{AB}\, b \right| .$$

La stessa soluzione, prima della aggiunta del componente B ha una costante dielettrica

$$\varepsilon'' = \frac{1}{s + a}\, (\varepsilon_A\, a + \varepsilon_S\, s)\, .$$

Per la aggiunta di B si ha quindi una variazione di costante dielettrica

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon' - \varepsilon'' = \frac{1}{s + a}\, (\varepsilon_{AB}\, b - \varepsilon_A\, b).$$

da cui si può ricavare:

$$\varepsilon_{AB} = \frac{\Delta\varepsilon\,(s + a)}{b} + \varepsilon_A\, . \tag{4}$$

Ad una relazione simile si perviene se la soluzione contiene il componente B in eccesso

$$\varepsilon_{AB} = \frac{\Delta\varepsilon\,(s + b)}{a} + \varepsilon_B\, . \tag{4'}$$

PRODOTTI E METODI DI ESPERIENZA.

Il benzolo, la piridina ed il pirrolo di cui si è fatto uso sono stati accuratamente purificati e disidratati con i soliti metodi.

Le soluzioni sono state preparate pesando tutti i componenti, compreso il solvente anche quando questo veniva aggiunto fino a raggiungere un determinato volume. Le pesate erano ridotte al vuoto.

Sia l'apparecchiatura che la tecnica sperimentale adoperate per la determinazione della costante dielettrica, sono state già descritte in una nota precedente [8].

Tutte le misure sono state eseguite alla temperatura di $25{,}00 \pm 0.02$°C.

RISULTATI SPERIMENTALI.

Le grandezze ε_A ed ε_B sono state calcolate servendosi di misure di costante dielettrica di soluzioni contenenti rispettivamente solo il componente A o solo il componente B. I risultati di queste misure sono contenuti nelle tabelle I e II nelle cui successive colonne compaiono la frazione molare del soluto $\frac{a}{a+s}\left(\text{o } \frac{b}{b+s}\right)$ la costante dielettrica ε delle soluzioni, ed il valore di ε_A (o ε_B) calcolato ragionando come segue.

Per le soluzioni di A in S si può scrivere la relazione:

$$\text{(5)} \qquad \varepsilon = \frac{1}{a+s}(\varepsilon_S\, s + \varepsilon_A\, a) = \varepsilon_S + (\varepsilon_A - \varepsilon_S)\frac{a}{a+s};$$

analoga relazione può essere scritta per le soluzioni di B in S. Se in corrispondenza di tutte le frazioni molari $\frac{a}{a+s}\left(\text{o } \frac{b}{b+s}\right)$ ad ε_S si sostituisce il valore corrispondente al solvente puro, il valore di ε_A (o ε_B), che si può calcolare con la (5), assume il significato di costante dielettrica apparente del componente A (o B). Attribuendo ad ε_S il valore 2,2727 che compete al benzene a 25°C [9] e prendendo in considerazione solo le soluzioni fino ad una frazione molare 0,05 si sono ottenuti valori sensibilmente costanti sia per la piridina, $\varepsilon_A = 9{,}313$, sia per il pirrolo, $\varepsilon_B = 6{,}857$. Poichè le frazioni molari di ciascun soluto nelle soluzioni relativamente alle quali si è successivamente eseguito il calcolo della costante di equilibrio, non superano mai il citato valore 0,05, sembra lecito adottare per ε_A ed ε_B i due valori suddetti, senza fare ricorso a due insiemi di coefficienti differenziali.

La grandezza ε_{AB} è stata calcolata mediante le 4 e 4′ a partire da misure i cui risultati sono contenuti nelle tabelle III e IV. Nelle prime due colonne sono riportate ordinatamente la frazione molare iniziale del componente in

TABELLA I.

Soluzioni di piridina in benzene.

$\frac{a}{a+s}$	ε	ε_A	ε_A medio
0,0177	2,398	9,323	
0,0265	2,458	9,261	
0,0311	2,493	9,365	
0,0353	2,520	9,284	
0,0398	2,554	9,342	
0,0440	2,583	9,318	
0,0442	2,584	9,316	
0,0485	2,611	9,297	9,313
0,4980	6,719	11,20	

TABELLA II.

Soluzioni di pirrolo in benzene.

$\frac{b}{b+s}$	ε	ε_B	ε_B
0,0176	2,354	6,854	
0262	2,393	6,857	
0308	2,414	6,855	
0351	2,433	6,852	
0394	2,453	6,840	
0439	2,474	6,856	
0439	2,474	6,857	
0480	2,494	6,880	6,857
0,429	4,541	7,56	

TABELLA III.

Soluzioni contenenti pirrolo in eccesso.

$\frac{b}{b+s}$	$\frac{a}{b+s}$	$\Delta\varepsilon$	ε_{AB}
0,4290	0,00167	0,0355	28,8
»	0,00236	0,0490	28,3
»	0,00270	0,0583	29,1
»	0,00308	0,0673	29,4
»	0,00389	0,0831	28,9
»	0,00435	0,0930	28,9
»	0,00513	0,1094	28,9

TABELLA IV.

Soluzioni contenenti piridina in eccesso.

$\frac{a}{a+s}$	$\frac{b}{a+s}$	$\Delta\varepsilon$	ε_{AB}
0,4980	0,00233	0,0393	28,1
»	288	488	28,2
»	396	665	28,0
»	582	1003	28,4
»	665	1122	28,1
»	745	1286	28,5
»	826	1401	28,2

eccesso e quella del composto formatosi; nella terza colonna i valori misurati di $\Delta\varepsilon$, nella quarta, infine, figurano i valori di ε_{AB}. La buona riproducibilità di questi valori, qualunque sia il componente in eccesso, permette di considerare attendibili le ipotesi formulate nel dedurre le 4 e 4′, e di attribuire con una certa sicurezza il valore medio $\varepsilon_{AB} = 28,5$ alla costante dielettrica del composto di addizione. Nell'eseguire questi calcoli, per ε_A ed ε_B sono stati adoperati i valori numerici riportati alla fine delle tabelle I e II, valutati in corrispondenza delle frazioni molari del componente in eccesso,

le quali si trovano fuori dell'intervallo 0 — 0,05 entro cui è consentito assumere per ε_A ed ε_B valori costanti.

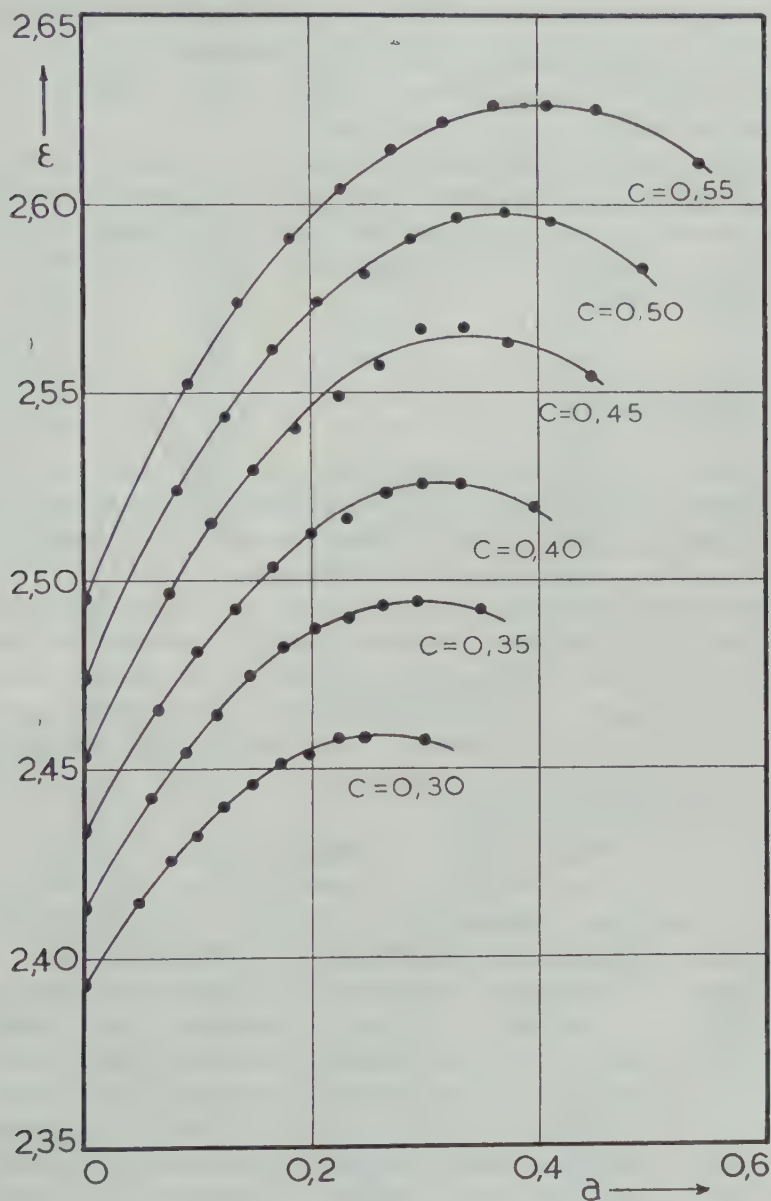



Fig. 1.

Nella fig. 1, in funzione della concentrazione a di piridina, sono riportate le costanti dielettriche sperimentali delle soluzioni. Ciascuna curva si riferisce ad una concentrazione totale c (piridina + pirrolo) costante; la con-

centrazione a è, caso per caso, variabile da 0 a c. La rappresentazione grafica mette in evidenza come il massimo di ε corrisponda ad una ascissa a_m che si trova spostata rispetto a quella $\frac{c}{2}$, nel verso in cui aumenta la concentrazione del componente a più elevata costante dielettrica.

Nelle tabelle V ÷ X sono riassunti i valori numerici necessari al calcolo della costante dell'equilibrio di associazione.

Ciascuna tabella si riferisce ad una concentrazione totale di soluto praticamente costante; i corrispondenti valori di c e di s precedono la tabella. Accanto ai valori di a e di b, compaiono, nella terza colonna, i valori di x calcolati con la (3) e nella quarta quelli delle costanti di equilibrio K, calcolate secondo la (2).

Discussione dei risultati.

Le costanti di equilibrio riportate, a parte lievi fluttuazioni dovute agli inevitabili errori sperimentali, non si discostano in modo apprezzabile dal valore medio $1{,}0_2$ moli $^{-1}$ litri. La buona costanza di K dimostra che il meccanismo di associazione adottato è accettabile.

Il valore della costante da noi calcolato può considerarsi in accordo con quelli riportati dalla letteratura, pur non essendo direttamente confrontabile in dipendenza del fatto che le condizioni sperimentali non sono paragonabili.

S. N. Vinogradov e R. H. Linnell [10], con metodo spettroscopico, presumibilmente a temperatura ambiente, hanno trovato relativamente a soluzioni diluite in tetracloruro di carbonio, una costante che, espressa in moli^{-1} litri, assume il valore $2{,}01 \pm 0{,}10$.

Gli stessi autori hanno calcolato, a partire da misure calorimetriche eseguite a 30°C, per l'intero sistema binario pirrolo piridina, valori delle costanti che, pur variando con continuità da 9,0 a 5,0 moli^{-1} litri, possono ritenersi soddisfacenti data la estensione dell'intervallo di concentrazione.

N. Fuson, P. Pineau e M. L. Josien [11] a 18°C hanno calcolato, per la stessa costante un valore pari a 2.7 ± 0.3, tenendo conto anche della associazione pirrolo-pirrolo che in CCl_4 assume proporzioni sensibili..

In soluzioni benzeniche questa associazione può essere invece trascurata in base ai risultati esposti in una nostra precedente nota [12] sul momento dipolare del pirrolo in soluzione benzenica. Da essi risulta come, nell'intervallo di frazioni molari attualmente esplorato, la frazione di monomero non è minore del 98,2%.

TABELLA V.

$c = 0{,}2960$; $s = 10{,}997$

a	b	ε	x	K
0	0,2950	2,393	0	—
0,0495	2458	2,415	0,0090	0,9
0742	2212	2,426	0133	1,1
0990	1966	2,432	0137	0,9
1237	1721	2,441	0163	1,0
1485	1475	2,446	0159	0,9
1732	1229	2,452	0164	1,0
1980	0938	2,454	0158	1,1
2227	0737	2,458	0126	1,0
2475	0492	2,458	0083	0,9
2970	0	2,458	0	—

TABELLA VI.

$c = 0{,}3475$; $s = 10{,}9529$

a	b	ε	x	K
0	0,3467	2,414	0	—
0,0581	2889	2,443	0,0130	1,0
0871	2600	2,455	0173	1,0
1161	2311	2,465	0218	1,1
1451	2022	2,475	0228	1,0
1742	1733	2,483	0240	1,1
2032	1445	2,487	0222	1,0
2322	1156	2,490	0196	1,0
2612	0867	2,494	0178	1,1
2903	0578	2,494	0128	1,0
3483	0	2,493	0	—

TABELLA VII.

$c = 0{,}3955$; $s = 10{,}9125$

a	b	ε	x	K
0	0,3950	2,434	0	—
0,0660	3290	2,465	0,0138	0,8
0990	2961	2,481	0205	1,0
1320	2632	2,492	0233	0,9
1650	2303	2,503	0262	0,9
1980	1974	2,513	0283	1,0
2310	1645	2,518	0266	0,9
2640	1316	2,524	0256	1,0
2970	0987	2,526	0216	1,0
3300	0658	2,526	0161	1,0
3960	0	2,520	0	—

TABELLA VIII.

$c = 0{,}4475$; $s = 10{,}8683$

a	b	ε	x	K
0	0,4440	2,453	0	—
0,0751	3700	2,497	0,0211	1,1
1126	3330	2,516	291	1,1
1502	2960	2,530	343	1,1
1878	2590	2,541	351	1,0
2253	2220	2,550	355	1,0
2628	1850	2,557	344	1,0
3004	1480	2,568	363	1,2
3380	1110	2,568	298	1,2
3755	0740	2,563	196	1,0
4510	0	2,555	0	—

TABELLA IX.

$c = 0,4945; \quad s = 10,8285$

a	b	ε	x	K
0	0,4959	2,474	0	—
0,0827	4133	2,524	0,0248	1,1
1240	3719	2,545	0340	1,1
1654	3306	2,561	0,392	1,1
2067	2893	2,575	0,430	1,1
2480	2479	2,584	0431	1,0
2894	2066	2,591	0415	1,0
3307	1653	2,596	0385	1,0
3721	1240	2,596	0316	1,0
4134	0827	2,595	0241	1,1
4961	0	2,584	0	—

TABELLA X.

$c = 0,5435; \quad s = 10,7856$

a	b	ε	x	K
0	0,5420	2,494	0	—
0,0908	4515	2,553	0,0315	1,3
1362	4063	2,574	0399	1,1
1816	3612	2,591	0451	1,1
2270	3160	2,604	0474	1,0
2724	2709	2,615	0481	1,0
3178	2257	2,622	0458	1,0
3632	1806	2,627	0420	0,9
4086	1354	2,627	0369	1,0
4540	0903	2,626	0261	1,0
5450	0	2,611	0	—

Riassunto. — Sono state eseguite misure di costanti dielettriche di soluzioni di pirrolo e piridina in benzene facendo variare il rapporto pirrolo piridina entro limiti abbastanza estesi.

I risultati ottenuti confermano l'esistenza in soluzione di un composto che si forma per addizione di una molecola di pirrolo più una molecola di piridina e permettono di calcolare costanti di equilibrio in buon accordo con quelle, valutate con misure diverse, reperibili nella letteratura.

Si discute anche la posizione del massimo della curva di ε in funzione della concentrazione e si fa osservare come questa posizione possa trarre in inganno nel determinare il rapporto di combinazione delle due sostanze.

Summary. — Dielectric constant measurements of solutions containing pyrrole and pyridine in benzene are reported. The relative amount of the two solutes has been varied in a wide range.

The results reveal the presence of an addition compound formed by addition of one molecule of pyrrole to one of pyridine, and allow calculation of the corresponding equilibrium constant. The numerical value of this constant is in good agreement with those evaluated with different methods, already reported in the literature.

The position of maximum in the plot of ε against concentration is discussed, pointing out the possibility of obtaining wrong informations about the combination ratio of the two molecular species.

BIBLIOGRAFIA

[1] M. Deželić. Trans. Farad. Soc., **33**, 716 (1937).

M. Deželić und B. Belia. Ann. Chem., **535**, 291 (1938).

[2] A. M. Buswell, J. R. Downing and W. H. Roderbush. J. Am. Chem. Soc., **61**, 3252 (1939).

[3] V. M. Zezyulinskii Zhur. Fiz. Khim., **24**, 1442 (1950) (recensione dal C.A. (1951), 4558.

[4] S. N. Vinogradov and R. H. Linnell. J. Chem. Phys., **23**, 93 (1955).

[5] N. Fuson, P. Pineau et M. L. Josien. J. Chim. Phys., 454 (1958).

[6] C. H. Giles, T. J. Rose and D. G. M. Vallance. J. Chem. Soc., 3799 (1952).

[7] F. M. Arshid, C. H. Giles, E. C. McLure, A. Ogilvie and T. J. Rose. J. Chem. Soc. 67 (1955).

[8] L. Jannelli e P. Giordano Orsini. Gazz. Chim. It., **88**, 332 (1958).

[9] Le Févre, *Dipole Moments*, III ed. Methuen and Co., London 1953, p. 53.

[10] *Loc. cit.* in [4].

[11] *Loc. cit.* in [5].

[12] L. Jannelli e P. Giordano Orsini, Gazz. Chim. It., **89** (1959).

Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.

Nota III. - Analcimizzazione di ossidiane basaltiche artificiali

Nota del prof. **Riccardo Sersale**, *presentata dal socio* **G. Malquori**

(Adunanza del dì 2 maggio 1959)

In precedenti note [1]) sono stati esposti i risultati ottenuti zeolitizzando a mezzo di trattamento idrotermale appropriato, delle ossidiane artificiali (vetri) ottenute attraverso la fusione e la successiva tempra di differenti tipi di rocce effusive. Pertanto, procedendo nella nostra ricerca sistematica ed essendo già a conoscenza delle trasformazioni — a seguito di azioni idrotermali — di quelle ossidiane artificiali ottenute a partire da rocce il cui componente essenziale è l'ortoclasio (alcali-trachitiche), nonchè di quelle ottenute a partire da rocce caratterizzate dall'associazione della leucite col pirosseno augite e con il plagioclasio (leucotefritiche), abbiamo posato la nostra attenzione sulle ossidiane basaltiche — preparate artificialmente per fusione e successiva tempra di rocce caratterizzate dall'associazione del plagioclasio col pirosseno augite — e ne abbiamo studiate le modificazioni allorchè sottoposte a quegli stessi trattamenti idrotermali che avevamo adoperato per le precedenti. La scelta di ossidiane di tale composizione ci è sembrata tanto più interessante, in quanto è noto che i basalti rappresentano le lave più diffuse.

Nel corso di questa nota si riferisce pertanto sui risultati ottenuti sottoponendo ad azioni idrotermali un vetro ricavato per fusione e tempra di un campione di lava dell'Etna, proveniente dai pressi di Catania e reperito nelle collezioni del nostro Istituto per essere stato precedentemente oggetto di indagine [2]).

Si tratta del tipo più comune di lava dell'Etna: quello basaltico.

La composizione mineralogica e chimica di questo tipo di roccia è sta-

---

[1]) Sersale R. *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* Nota I. *Herschelite da vetro ricavato attraverso la fusione di roccia eminentemente sanidinica.* Nota II. *Zeolitizzazione di ossidiane leucotefritiche artificiali.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 15-21, 154-166. Napoli, 1959.

[2]) Malquori G. e Penta F. *Rocce laviche resistenti alla corrosione per opera di liquidi acidi.* La Ric. Scient., II, n. 5-6, pp. 335-338. Roma, 1936.

ta compiutamente descritta dal prof. DI FRANCO [3]) e pertanto rimandiamo alle memorie originali, riportando qui solo la riproduzione fotografica della sezione sottile da noi rilevata del campione di roccia basaltica in istudio (cfr. tav. I).

Sono chiaramente visibili i numerosi e grossi fenocristalli di plagioclasio labradoritico, che insieme a quelli di augite, ed ai rari cristalli di olivina caratterizzano la roccia in istudio.

La tecnica seguita per l'ottenimento del vetro è la solita ed è riportata in una delle note su citate [4]).

L'analisi chimica di detto vetro ha fornito i risultati indicati in tab. 1, dai quali deduciamo che la sua composizione non è gran chè distante da quella della roccia basaltica da cui proviene.

TABELLA 1.

Ossidiana artificiale ottenuta per fusione e tempra della lava dell'Etna.

(percentuale sul secco a 105°C).

SiO_2	49.13
$Al_2O_3(+TiO_2+Mn_3O_4+P_2O_5)$	20.47
Fe_2O_3	2.04
FeO	7.52
MgO	4.21
CaO	9.88
Na_2O	4.82
K_2O	1.69
H_2O+	assente
	99.76

L'ossidiana artificiale ottenuta mediante fusione e rapida tempra in acqua del vetro fuso è stata sottoposta a trattamento idrotermale a pressioni e temperature crescenti, lavorando dapprima in presenza di soluzione diluita di KOH, poi di soluzione diluita di NaOH, infine in presenza di sola acqua.

I prodotti di reazione sono quindi stati sottoposti a differenti indagini

---

[3]) DI FRANCO S. *Ricerche petrografiche sulle lave dell'Etna.* Atti Acc. Gioenia Sc. Nat., [5], XVII, mem. 2. Catania, 1930.

— *Rappresentazione diagrammatica dei risultati analitici delle lave dell'Etna.* Ibidem, [5], XVIII, mem. 21, Catania, 1932.

— *Mineralogia Etnea.* Tip. Zuccarello e Izzi, Catania, 1942.

[4]) SERSALE R. L. c. a nota [1]). Nota 1.

al fine di rilevare le trasformazioni prodottesi a seguito dei trattamenti idrotermali.

Si sono in primo luogo controllate le caratteristiche di composizione dei solidi ottenuti dalle diverse esperienze, ed in tab. 2 sono riportate le analisi chimiche dei prodotti di reazione ottenuti con trattamenti idrotermali effettuati in presenza di soluzione diluita di KOH.

TABELLA 2.

Ossidiana ottenuta per fusione e tempra della lava dell'Etna, sottoposta a trattamento idrotermale della durata di 30 ore in presenza di soluzione di KOH all'1%, alle pressioni e temperature indicate.

(percentuale sul secco a 105°C).

	p=∽60 kg/cmq t = ∽ 280°C	p=∽120 kg/cmq t = ∽ 330°C	p=∽200 kg/cmq t = ∽ 375°C
SiO_2	46,17	46,14	47,12
$Al_2O_3(+TiO_2+Mn_3O_4+$ $+P_2O_5)$	19,44	19,34	18,88
Fe_2O_3	5,69	5,71	4,74
FeO	3,20	2,64	2,87
MgO	3,78	3,52	3,68
CaO	8,71	8,80	8,07
Na_2O	4,46	4,40	4,43
K_2O	2,10	3,19	4,02
H_2O^+	6,80	6,65	6,60
	100.45	100.39	100.41

Le analisi indicano chiaramente che a sèguito dei trattamenti idrotermali l'ossidiana di partenza ha fissato stabilmente un sensibile quantitativo d'acqua e che esso si mantiene pressochè costante per tutte le esperienze effettuate. Si registra in corrispondenza un decremento nel titolo di silice ed in quello di ossido di calcio, in accordo con quanto osservato in una precedente ricerca [5]). Il titolo di ossido di sodio resta invece più o meno costante.

I relativi diagrammi perdita di peso/temperatura, riportati in fig. 1, mo-

---

[5]) SERSALE R. L. c. a nota [1]). Nota II.

strano che la dipartita di detta acqua avviene con andamento del tutto uniforme fino alla disidratazione totale. Questa osservazione si accorda con la supposizione che anche questa volta l'ossidiana di partenza abbia subìto un processo di zeolitizzazione.

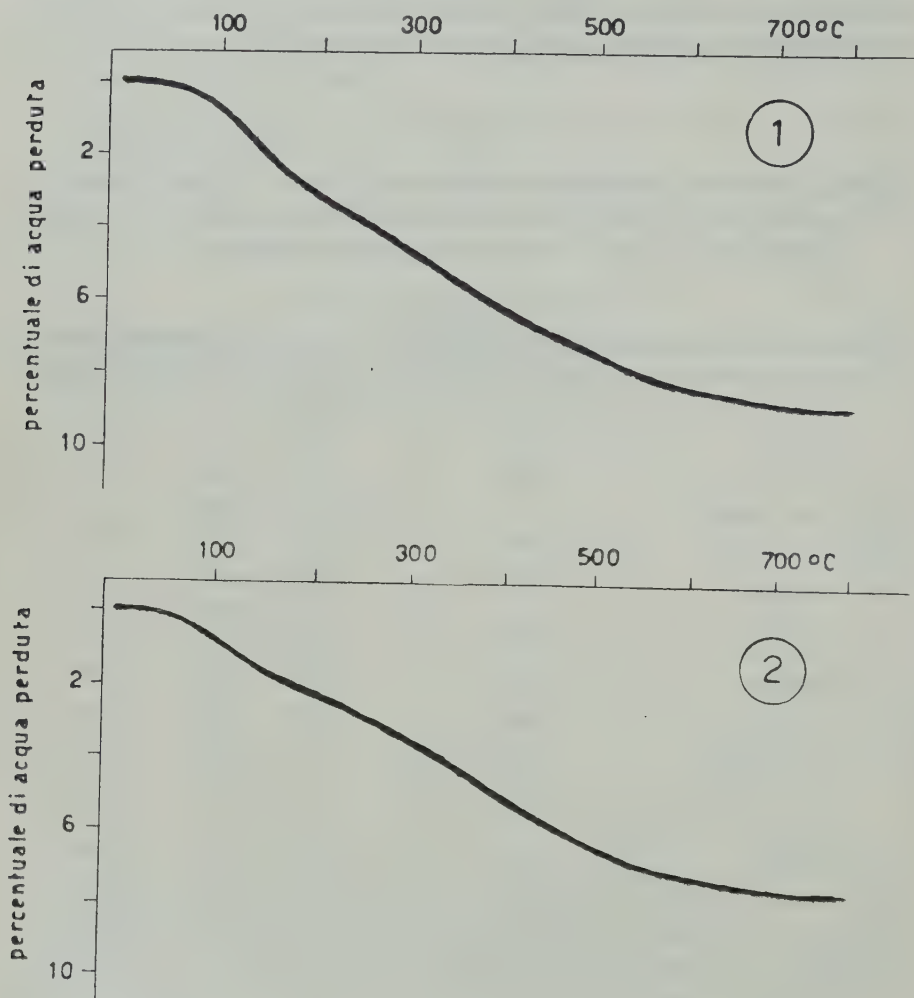



Fig. 1. — Diagrammi perdita di peso/temperatura.

Ossidiana ottenuta per fusione e tempra della lava dell'Etna, sottoposta a trattamento idrotermale della durata di 30 ore in presenza di sol. di KOH all'1%:
(1) a p = ∽ 60 kg/cmq; t = ∽ 280°C.
(2) a p = ∽ 200 kg/cmq; t = ∽ 375°C.

Ciò è stato confermato dall'indagine roentgenografica, la quale indica che nelle condizioni della nostra sperimentazione si è conseguita l'analcimizzazione del vetro basaltico originario. I fotogrammi riportati in tav. II,

(lettere (*b*), (*c*), (*d*)) che si riferiscono alle esperienze di cui alla tab. 2 ed alla fig. 1, tutti e tre identici, sono infatti simili a quello dell'analcime (*a*). (cfr. tab. 3).

TABELLA 3.

Ossidiana dalla lava dell'Etna, dopo trattamento idrotermale a p = ∽ 60 kg/cmq; t = ∽ 280°C, in presenza di sol. KOH 1%		Analcime (Isola dei Ciclopi, Catania)		Ossidiana dalla lava dell'Etna, dopo trattamento idrotermale a p = ∽ 60 kg/cmq; t = ∽ 280°C, in presenza di sol. NaOH 1%	
Intensità	d in Å	Intensità	d in Å	Intensità	d in Å
d	6,24	m	6,27	d	6,30
f	5,61	ff	5,60	f	5,63
d	4,86	m	4,87	d	4,89
d	3,80	mf	3,81	d	3,82
ff	3,41	ff	3,42	ff	3,43
mf	2,91	f	2,92	mf	2,93
d	2,69	m	2,69	d	2,69
d	2,50	m	2,51	d	2,51
d	1,89	m	1,90	d	1,90
md	1,73	mf	1,74	md	1,74

ff = fortissima; f = forte; mf = media forte; m = media; md = media debole; d = debole.

* * *

Le esperienze condotte in identiche condizioni, ma sostituendo alla soluzione diluita di potassa, quella di soda di pari concentrazione, conducono — come era da prevedersi — anche esse all'analcimizzazione del vetro basaltico di partenza. Neppure in queste condizioni si sono riscontrate differenze sostanziali fra gli spettrogrammi dei prodotti di reazione ottenuti con i due trattamenti idrotermali eseguiti, in presenza di soluzione di NaOH all'1%, l'uno a moderata pressione (60 kg/cmq), l'altro a pressione assai più alta (200 kg/cmq), (cfr. tav. II lettere (*e*), (*f*)). Ad ogni modo, le differenze costituzionali e di comportamento dei prodotti analcimizzati per trattamento idrotermale in differenti condizioni fisiche e di ambiente, come

già detto in una precedente nota [6]), costituiranno oggetto di una futura ricerca.

In tab. 4 sono riportate le analisi chimiche dei prodotti di reazione ottenuti a seguito dei trattamenti idrotermali in presenza di sol. di NaOH $1 \div 3\%$.

Esse sono in accordo con le deduzioni tratte per via roentgenografica. Si noti l'incremento del titolo di ossido di sodio ed il decremento nel titolo di silice e di calce. Anche il titolo di K_2O diminuisce leggermente (cfr. tab. 2).

TABELLA 4.

Ossidiana ottenuta per fusione e tempra della lava dell'Etna, sottoposta a trattamento idrotermale della durata di 30 ore, in presenza di soluzione di NaOH, alle pressioni e temperature indicate.

(percentuale sul secco a 105°C).

	p = ∽ 60 kg/cmq; t = ∽ 280°C; NaOH 1%	p = ∽ 200 kg/cmq; t = ∽ 375°C; NaOH 3%
SiO_2	45,87	43,84
Al_2O_3 (+ TiO_2 + Mn_3O_4 + P_2O_5)	19,38	18,53
Fe_2O_3	5,43	5,20
FeO	2,67	2,17
MgO	3,94	3,84
CaO	8,27	8,86
Na_2O	6,24	8,90
K_2O	1,37	1,34
H_2O+	7,00	6,82
	100,07	99,50

In accordo con la natura zeolitica dei prodotti di reazione, la dipartita dell'acqua stabilmente fissata (cfr. tab. 4) avviene anche qui con andamento del tutto uniforme, come mostrano i diagrammi perdita di peso/temperatura, riportati in fig. 2.

[6]) SERSALE R. L. c. a nota [1]). Nota II.

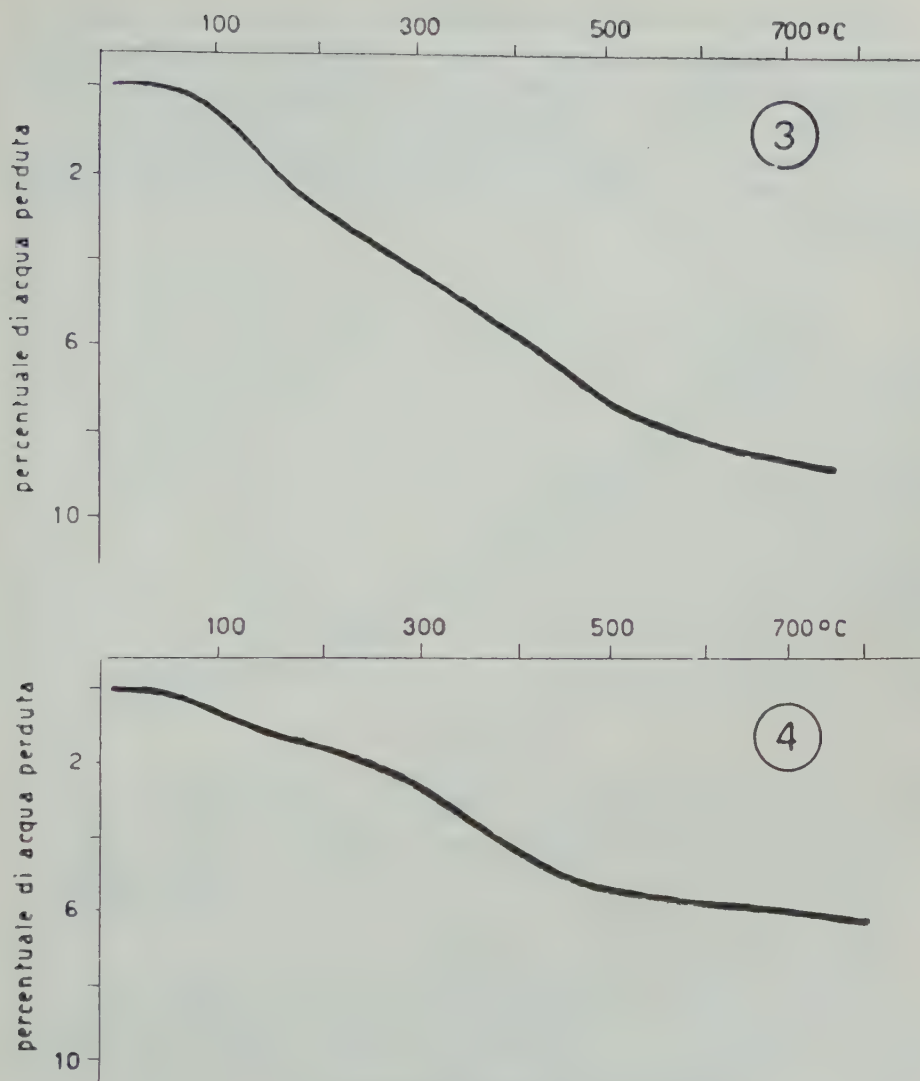



Fig. 2. — Diagrammi perdita di peso/temperatura.

Ossidiana ottenuta per fusione e tempra della lava dell'Etna, sottoposta a trattamento idrotermale della durata di 30 ore in presenza di sol. di NaOH:
(3) a p = ∽ 60 kg/cmq; t = ∽ 280°C; sol. 1%.
(4) a p = ∽ 200 kg/cmq; t = ∽ 375°C; sol. 3%.

° ° °

Si è inoltre completata la serie dei trattamenti idrotermali, effettuandone uno in condizioni moderate di pressione e temperatura (p = ∽ 60 kg/cmq; t = ∽ 280°C), ma senza apporto di alcali dall'esterno. Si è pertanto lavorato adoperando acqua come liquido di contatto.

Come osservato in una precedente ricerca [7]), anche in queste condizioni si consegue l'analcimizzazione dell'ossidiana basaltica di partenza, a causa della leggera alcalinità che acquista il liquido di cimento per effetto della mobilizzazione dell'alcali di costituzione del vetro in esame.

Il fotogramma riportato in tav. II, lettera (*g*), ed il diagramma perdita di peso/temperatura riportato in fig. 3, comprovano, infatti, l'avvenuta analcimizzazione.

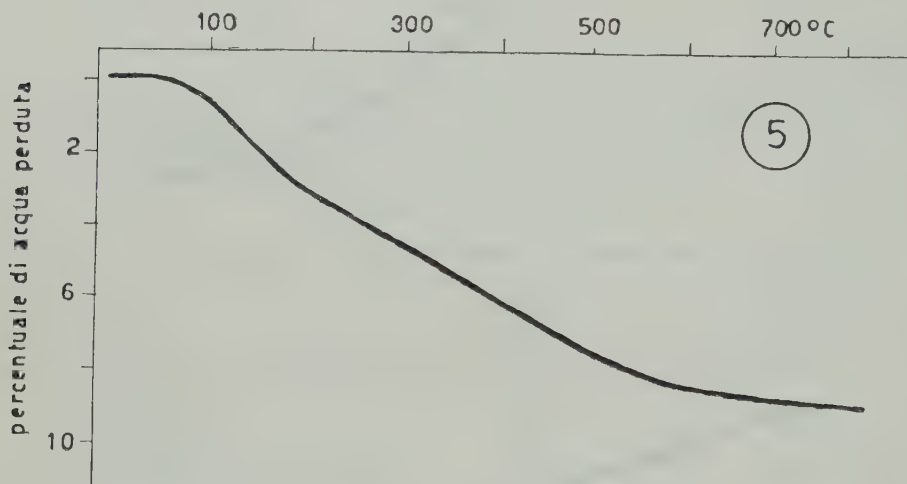



Fig. 3. — Diagramma perdita di peso/temperatura.

(5) Ossidiana ottenuta per fusione e tempra della lava dell'Etna, sottoposta a trattamento idrotermale della durata di 30 ore, a p = ∽ 60 kg/cmq; t = ∽ 280°C; liquido di contatto: acqua.

L'analisi chimica del prodotto di reazione in parola è riportata in tab. 5. Si noti che il quantitativo d'acqua stabilmente fissato è sempre del solito ordine di grandezza, e che il titolo di alcali è all'incirca quello del vetro originario, mentre silice e calce, come al solito, diminuiscono.

* * *

I solidi ottenuti a seguito dei differenti trattamenti idrotermali sono stati infine cimentati con soluzione N/10 di $AgNO_3$ onde valutare la loro capacità di scambio basico. In tab. 6 ed in fig. 4 sono riassunti i rilievi sperimentali più significativi, termine di paragone l'ossidiana artificiale di partenza.

---

[7]) SERSALE R. L. c. a nota [1]). Nota II.

TABELLA 5.

Ossidiana ottenuta per fusione e tempra della lava dell'Etna, sottoposta a trattamento idrotermale della durata di 30 ore, a $p = \backsim 60$ kg/cmq; $t = \backsim 280°C$; liquido di contatto: acqua.

(percentuale sul secco a 105°C).

SiO_2	46,92
Al_2O_3 (+ TiO_2 + Mn_3O_4 + P_2O_5)	19,60
Fe_2O_3	5,69
FeO	3,28
MgO	3,36
CaO	8,84
Na_2O	4,69
K_2O	1,81
H_2O+	6,24
	100.43

TABELLA 6.

Capacità di scambio basico con soluzione di nitrato d'argento (N/10 circa) della ossidiana artificiale tal quale e dopo trattamento idrotermale alle pressioni e temperature precisate qui di seguito, in presenza della soluzione indicata.

	Materiale di partenza	Milliequivalenti di Ag rimossi dalla soluzione	Milliequivalenti passati nella soluzione			Totale milliequivalenti scambiati
			K	Na	Ca	
(1)	(tal quale).	1.38	0.32	1.19	—	1.51
(2)	$p = \backsim 60$ kg/cmq; $t = \backsim 280°C$; (KOH 1%).	21.18	1.94	12.26	7.30	21.50
(3)	$p = \backsim 200$ kg/cmq; $t = \backsim 375°C$; (KOH 1%).	18.64	1.28	11.97	5.70	18.95
(4)	$p = \backsim 60$ kg/cmq; $t = \backsim 280°C$; (NaOH 1%).	21.16	1.28	13.34	6.84	21.46
(5)	$p = \backsim 60$ kg/cmq; $t = \backsim 280°C$; (sola acqua).	20.00	1.99	10.78	7.80	20.57

I numeri fra parentesi, che compaiono nella prima colonna di questa tabella, individuano il materiale di cui alla fig. 4.

Come si vede, l'alta mobilità dello ione Na^+ del complesso zeolitico, si accorda — per tutti i campioni saggiati — con le deduzioni precedentemente tratte.

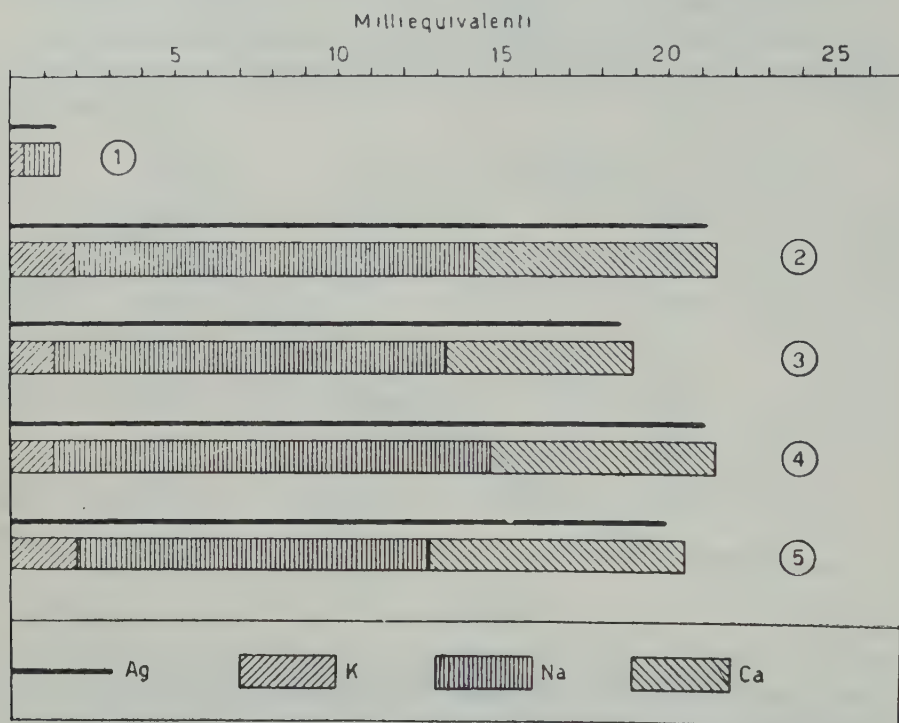



Fig. 4 — Rappresentazione dei risultati delle prove di scambio basico di cui alla tab. 6.

* * *

L'assieme delle risultanze sperimentali converge nell'indicare che la zeolitizzazione del vetro basaltico, conseguita per trattamento idrotermale appropriato, conduce, nelle condizioni della nostra sperimentazione, ad *analcime*.

Diversamente a quanto osservato per il vetro alcalitrachitico e, — per quanto con maggiore difficoltà — anche per il vetro leucotefritico, non si è riscontrata presenza di herschelite nei prodotti di reazione ottenuti per trattamento idrotermale a moderate pressioni e temperature ($p = \backsim 30 \div 60$ kg/cmq; $t = \backsim 235 \div 280$°C) ed in ambiente debolmente alcalino per potassa. Per il resto si è constatata un'assoluta identità di comportamento col vetro leucotefritico, nelle medesime condizioni di cimento.

Pertanto, sottoponendo a trattamento idrotermale l'ossidiana basaltica che è oggetto del presente studio ed adoperando come liquido di contatto le

soluzioni diluite di potassa e soda (all'1%), rispettivamente, (nonchè la sola acqua), tanto in condizioni moderate di temperatura e pressione, quanto in condizioni più severe (p = ∽ 200 kg/cmq; t = ∽ 375°C), l'analcimizzazione del vetro originario resta l'unico risultato conseguito.

Ringrazio il Prof. Scherillo per i suggerimenti ed i consigli che mi ha dati.

Napoli, Istituto di Chimica Industriale dell'Università, aprile 1959.

Riassunto. — Partendo da un campione di lava dell'Etna di tipo basaltico, proveniente dai pressi di Catania, si è ricavato per fusione e tempra un vetro omogeneo che è stato sottoposto a trattamento idrotermale tanto in ambiente debolmente alcalino per potassa, quanto per soda, ed in differenti condizioni fisiche.

Le indagini espletate sui prodotti di reazione convergono nell'indicare che il prodotto delle azioni idrotermali cui l'ossidiana originaria è stata sottoposta è *l'analcime*.

Summary. — The effect of hydrothermal treatments on a glassy substance, obtained by melting and granulating a sample of basaltic lava coming from Catania eruptive district (Sicily) and belonging to the Etna volcano, has been studied by the author. The hydrothermal reactions have been carried out in different physical conditions and in the presence of the following dilute solutions: firstly KOH and successively NaOH. *Analcite* was the only hydrothermal product observed.

SPIEGAZIONE DELLE TAV. I E II.

Tav. I.

Labradorite, cristalli geminati.

Tav. II.

a) Analcime (Isola dei Ciclopi, Catania).

Ossidiana dalla lava dell'Etna, dopo trattamento idrotermale a:

b) a $p = \backsim 60\ kg/cm^2$; $t = \backsim 280°C$; KOH 1%;

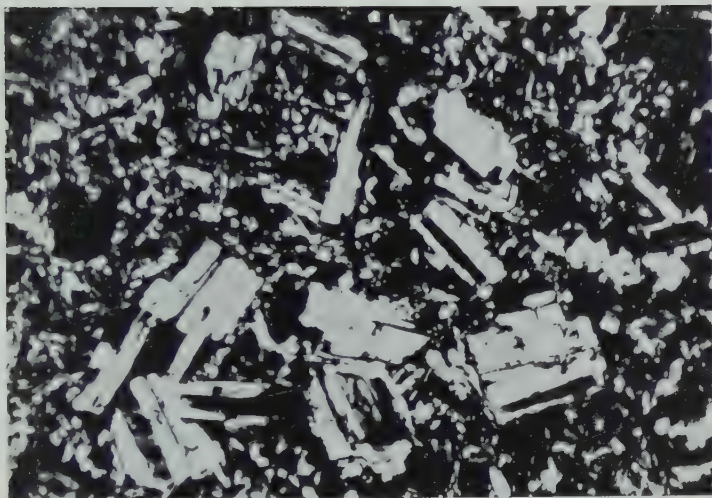
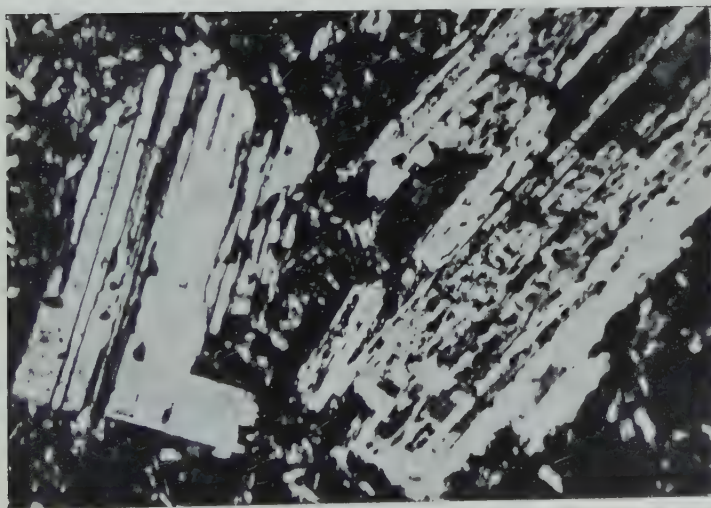
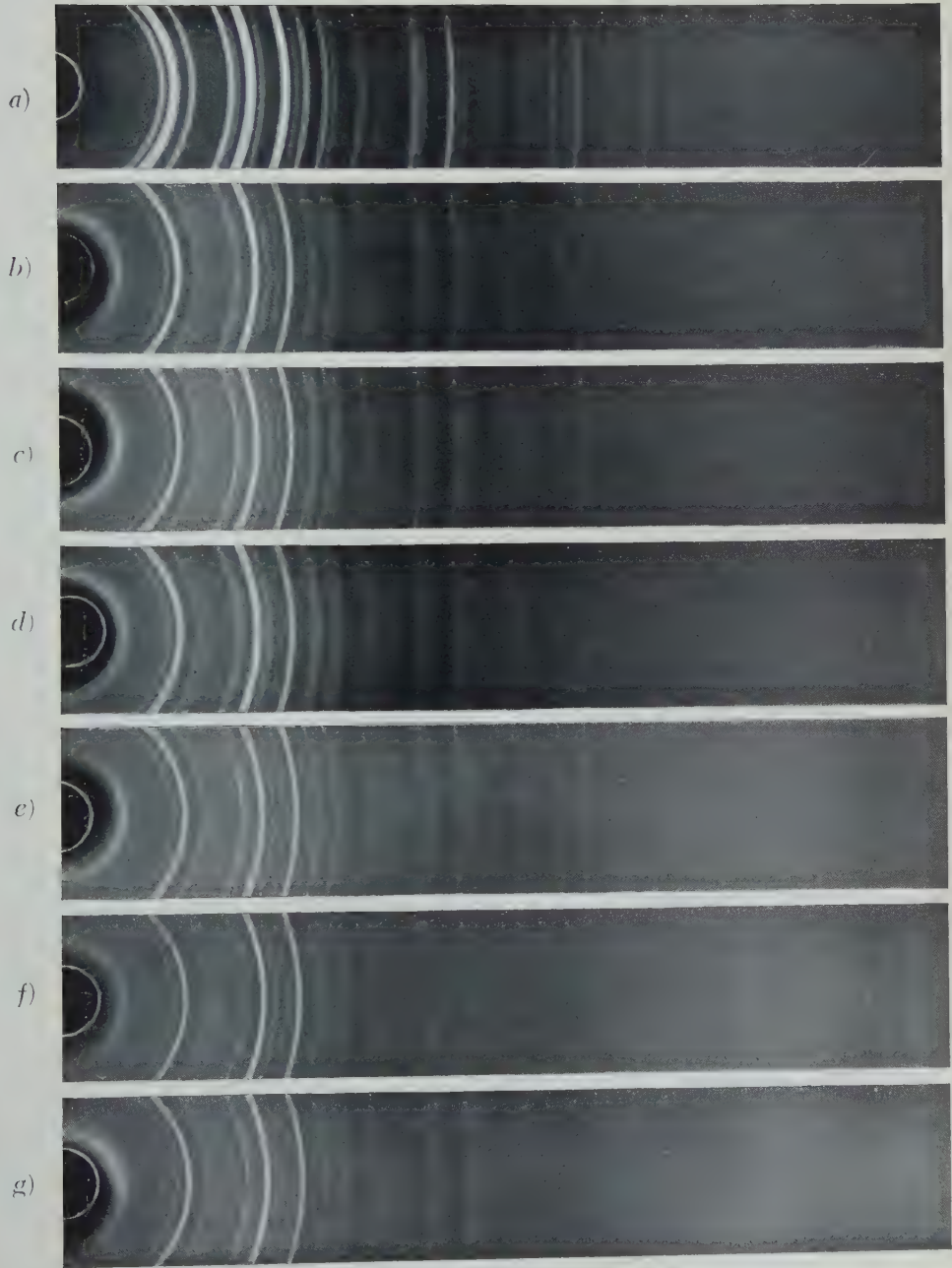
c) a $p = \backsim 120\ kg/cm^2$; $t = \backsim 330°C$; KOH 1%;

d) a $p = \backsim 200\ kg/cm^2$; $t = \backsim 375°C$; KOH 1%;

e) a $p = \backsim 60\ kg/cm^2$; $t = \backsim 280°C$; NaOH 1%;

f) a $p = \backsim 200\ kg/cm^2$; $t = \backsim 375°C$; NaOH 3%;

g) a $p = \backsim 60\ kg/cm^2$; $t = \backsim 280°C$; sola acqua.

LAVA DELL'ETNA

Sezioni sottili; nicols +; Ingr. × 50.

Diam. camera mm. 114,59. Rad. Cu K.

Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.

Nota IV - Analcimizzazione di materiali piroclastici, alcalitrachitici.

Nota del prof. **Riccardo Sersale**, *presentata dal socio* **G. Malquori**

(Adunanza del dì 2 maggio 1959)

In precedenti note sono stati esposti i risultati ottenibili sottoponendo a trattamento idrotermale, in ambiente debolmente alcalino per potassa, le seguenti rocce piroclastiche, alcalitrachitiche: la pozzolana ed il lapillo pomiceo del secondo periodo flegreo [1]), nonchè un'ossidiana artificiale ottenuta per fusione e tempra di un campione di cenere eminentemente sanidinica, la quale sovente si rinviene nella pianura campana e viene localmente indicata col nome di « cinerazzo » [2]). È stato dimostrato come sia possibile zeolitizzare ad *herschelite* le su ricordate rocce lavorando, in presenza di soluzione diluita di idrossido di potassio, a temperature e pressioni moderate ($p = \backsim 30$ kg/cmq; $t = \backsim 235$°C.). Sono inoltre state seguite le modificazioni strutturali che si riscontrano sottoponendo le medesime rocce ad azioni idrotermali più intense, lavorando, cioè, a pressioni dell'ordine dei $120 \div 200$ kg/cmq ed a temperature di circa $330 \div 375$°C ed adoperando come liquido di contatto: acqua o soluzione all'1% di KOH.

È risultato che in tali condizioni l'assetto strutturale herschelitico — che caratterizzava, come s'è detto più avanti, tutti i predetti materiali, una volta terminato il trattamento idrotermale in condizioni moderate di temperatura e pressione ed adoperando come liquido di contatto: KOH all'1% — viene distrutto ed i prodotti in esame, allorchè sottoposti ad indagine roentgenografica, forniscono uno spettogramma, interpretato più tardi [3]), che denunzia la presenza delle righe fondamentali dello spettro dell'analcime, accanto a quelle dell'ortoclasio.

È stato infine chiaramente posto in luce che, se contemporaneamente alla

---

1) Sersale R. *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano*. Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXV, pp. 181-207. Napoli, 1958.

2) Sersale R. *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale*. Nota I. *Herschelite da vetro ricavato attraverso la fusione di roccia eminentemente sanidinica*. Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 15-21. Napoli, 1959.

3) Sersale R. *Sulla natura zeolitica del tufo « lionato »*. Nota II. *Risultati dell'esame di altri campioni provenienti dalla regione vulcanica dei Colli Albani*. Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 206-221. Napoli, 1959.

pressione ed alla temperatura si eleva anche la concentrazione in potassa della soluzione di contatto, i diffrattogrammi dei solidi a fine esperienza denunziano la scomparsa delle righe dello spettro dell'analcime e la presenza delle sole righe dello spettro dell'ortoclasio [4]).

Abbiamo creduto utile completare l'indagine di cui sopra, sottoponendo a trattamento idrotermale, nelle medesime condizioni innanzi descritte, le stesse tre rocce alcalitrachitiche adoperando, in luogo della soluzione diluita di potassa, quella di soda di pari concentrazione, così come già fatto per altri tipi di rocce [5]).

Di ciò diamo conto nel corso della presente nota.

Le analisi chimiche delle rocce alcalitrachitiche scelte per la sperimentazione sono riportate in tab. 1.

TABELLA 1.

(percentuale sul secco a 105°C)

	Pozzolana flegrea	Lapillo pomiceo flegreo	Ossidiana ottenuta per fusione e tempra del « cinerazzo » di Francolise (Caserta) *)
SiO_2	57,80	57,91	61,05
$Al_2O_3(+TiO_2+Mn_3O_4)$	18,34	19,05	19,99
Fe_2O_3	2,20	1,59	1,27
FeO	2,14	2,29	2,43
MgO	0,97	0,69	0,20
CaO	3,15	3,89	2,85
K_2O	8,05	7,75	7,12
Na_2O	4,18	4,26	4,74
H_2O+	3,75	2,58	assente
	100.58	100.01	99.65

*) Sersale R. L. c. a nota [2]).

---

[4]) Sersale R. L. c. a nota [1]).

[5]) Sersale R. *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* Nota II. *Zeolitizzazione di ossidiane leucotefritiche artificiali.* Nota III. *Analcimizzazione di ossidiane basaltiche artificiali.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 154-166; pp. 333-344. Napoli, 1959.

Dette rocce sono state sottoposte a trattamento idrotermale — sempre in presenza di soluzione diluita di NaOH, — a temperature e pressioni: dapprima moderate, poi più alte, ed i prodotti di reazione sono stati sottoposti a quelle indagini atte a permettere il rilevamento delle trasformazioni verificatesi nelle differenti condizioni idrotermali.

Si è in primo luogo controllata la composizione chimica de solidi ottenuti per trattamento idrotermale a temperature e pressioni moderate (p = ∽ 30 kg/cmq; t = ∽ 235 °C) ed in tab. 2 si riportano le relative analisi chimiche.

TABELLA 2.

Pozzolana flegrea (1); Lapillo pomiceo (2); Ossidiana dal « cinerazzo » (3), dopo trattamento idrotermale a p = ∽ 30 kg/cmq; t = ∽ 235°C, in presenza di soluz. di NaOH all'1%. Durata del trattamento: 30 ore.

(percentuale sul secco a 105°C)

	(1)	(2)	(3)
SiO_2	55,14	54,66	54,41
$Al_2O_3(+TiO_2+Mn_3O_4)$	18,98	18,73	19,63
Fe_2O_3	3,55	3,33	2,42
FeO	0,56	0,65	1,05
MgO	0,82	0,92	0,41
CaO	3,21	3,96	2,93
K_2O	5,63	5,17	5,99
Na_2O	6,80	6,04	6,69
H_2O+	5,71	6,21	6,79
	100.40	99.67	100.32

Si noti: l'alto titolo di acqua stabilmente fissata, che per tutti e tre i solidi sale a circa il 6%, il decremento del titolo di silice e l'ossidazione del ferro bivalente (cfr. tab. 2 ed 1), in accordo con quanto costantemente osservato. Si noti ancora il decremento del titolo di potassio a favore di quello di sodio. Il titolo: di allumina, di calce e di magnesia resta, invece, più o meno costante.

I diagrammi: perdita di peso/temperatura dei tre prodotti di cui alla tab. 2, riportati in fig. 1, mostrano che l' espulsione dell'acqua stabilmente fis-

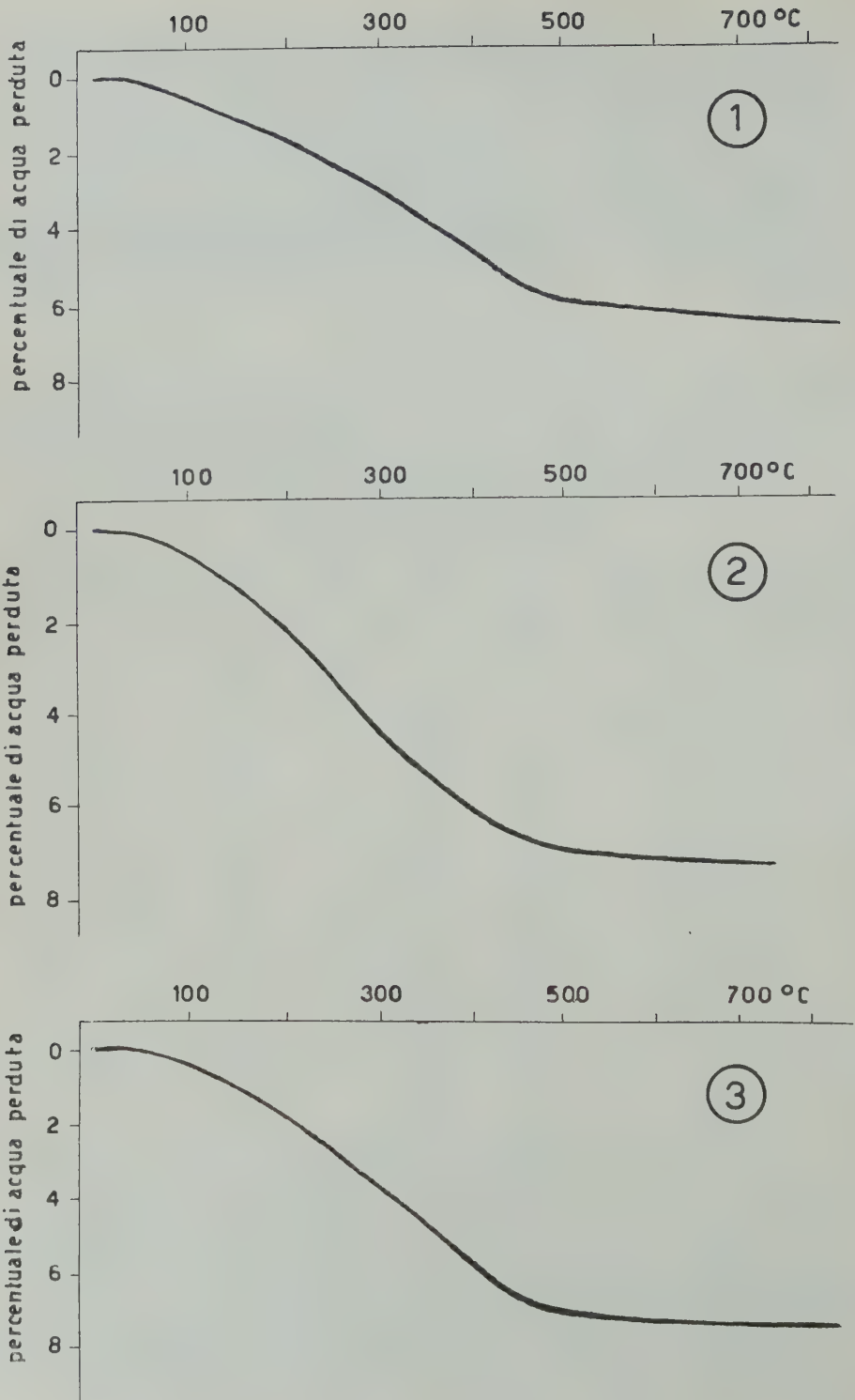



Fig. 1. — Diagrammi perdita di peso/temperatura.
(I numeri in circoletto individuano i prodotti di cui alla tab. 2).

sata avviene con andamento del tutto uniforme, fino alla disidratazione totale e fanno presumere che le tre rocce di partenza, sottoposte al trattamento idrotermale in parola, abbiano subito, anche questa volta, un processo di zeolitizzazione.

L'indagine roentgenografica eseguita sui solidi a fine esperienza fornisce infatti, per tutti e tre, dei fotogrammi assai simili fra loro, nei quali è chiaramente rilevabile la presenza delle righe fondamentali dello spettro dell'analcime (cfr. tav. I, lettere (*b*), (*c*), (*d*)). Si nota altresì la presenza di righe estranee, appartenenti allo spettro dell'ortoclasio.

In tab. 3. sono riportati i dati che hanno servito all'identificazione dei diffrattogrammi in parola, accanto a quelli di un campione di analcime proveniente dall'isola dei Ciclopi (Catania), omettendo i valori di d_{hkl} che si identificano con righe relative allo spettro dell'ortoclasio.

TABELLA 3.

Pozzolana flegrea (1); Lapillo pomiceo (2); Ossidiana dal « cinerazzo » (3), dopo trattamento idrotermale a p = ∽ 30 kg/cmq; t = ∽ 235°C, in presenza di sol. NaOH 1%, per la durata di 30 ore.

Analcime (Isola dei Ciclopi, Catania)		(1)		(2)		(3)	
Intensità	d in Å	Intensità	d in Å	Intensità	d in Å	Intensità	d in Å
m	6,27	d	6,25	d	6,25	d	6,26
ff	5,60	f	5,61	f	5,63	f	5,60
m	4,87	d	4,88	dl	4,90	d	4,87
mf	3,81	m	3,80	m	3,81	m	3,81
ff	3,42	ff	3,44	ff	3,43	ff	3,43
f	2,92	mf	2,93	f	2,93	f	2,92
m	2,69	d	2,70	d	2,70	d	2,69
m	2,51	d	2,51	d	2,51	d	2,50
m	1,90	d	1,91	d	1,91	d	1,90
mf	1,74	md	1,74	d	1,74	md	1,74

ff = fortissima; f = forte; mf = media forte; m = media, md = media debole; d = debole; dl = debole larga.

Le differenti indagini convergono pertanto nell'indicare l'avvenuta analcimizzazione — nelle sopra riportate condizioni idrotermali — delle tre rocce

alcalitrachitiche che costituiscono oggetto della presente ricerca e che, per contro, sono zeolitizzabili ad herschelite, come dimostrato in precedenti note [6], [7], per trattamento idrotermale effettuato in identiche condizioni fisiche, ma variando la natura chimica dell'alcali della soluzione di contatto (KOH in luogo di NaOH).

Resta quindi accertato che, nelle condizioni della nostra sperimentazione, oltre ad analcimizzare le ossidiane leucotefritiche e quelle basaltiche, è possibile conseguire lo stesso risultato anche a partire da ossidiane alcalitrachitiche.

Le differenze costituzionali, messe in evidenza con l'analisi chimica, fra: pozzolana flegrea zeolitizzata ad *herschelite* e pozzolana flegrea zeolitizzata ad *analcime,* risiedono soprattutto nel titolo di alcali, la cui somma, sul secco a 105°C, per entrambi i prodotti si aggira intorno al 12%. Nel primo caso, però, (zeolitizzazione ad herschelite), si registra un titolo di K_2O pari all'8,95%, contro 2,80% di Na_2O [8]). Nel secondo caso (zeolitizzazione ad analcime), la potassa scende al 5,63%, mentre la soda sale al 6,80%. Per i rimanenti costituenti, non si registrano variazioni degne di menzione.

Abbiamo voluto esaminare il comportamento delle tre rocce alcalitrachitiche in esame, allorchè cimentate in condizioni idrotermali più severe e sempre in presenza di soluzione diluita di NaOH. Abbiamo pertanto effettuato due esperienze: la prima alla pressione di circa 120 kg/cmq ed alla temperatura di circa 330°C, adoperando come liquido di contatto la soluzione all'1% di NaOH; la seconda alla pressione di circa 200 kg/cmq ed alla temperatura di circa 375°C, liquido di contatto: NaOH al 3%.

Come mostrano i diffrattogrammi riportati in tav. I, lettere (*e*), (*f*) — i quali si riferiscono al lapillo pomiceo, poichè identico è il comportamento a partire dalla pozzolana e dal « cinerazzo » — non si registrano differenze degne di nota fra i solidi ottenuti in condizioni idrotermali blande e quelli ottenuti in condizioni idrotermali più severe.

Le analisi chimiche dei solidi ottenuti a partire dal lapillo pomiceo, cimentato in condizioni idrotermali più severe, riportate in tab. 4 e le relative curve: perdita di peso/temperatura, riportate in fig. 2, si accordano infatti con questa osservazione.

---

[6]) Sersale R. L. c. a nota [1]).
[7]) Sersale R. L. c. a nota [2]).
[8]) Sersale R. L. c. a nota [1]), pag. 196.

TABELLA 4.

Lapillo pomiceo, sottoposto a trattamento idrotermale alle pressioni e temperature indicate; liquido di contatto: soluzione diluita di NaOH.

	p = ∽ 120 kg/cmq, t = ∽ 330°C; NaOH all'1%. (4)	p = ∽ 200 kg/cmq, t = ∽ 375°C; NaOH al 3%. (5)
SiO_2	55,44	54,43
$Al_2O_3(+TiO_2+Mn_3O_4)$	18,69	18,25
Fe_2O_3	3,30	2,68
FeO	1,08	1,60
MgO	0,99	0,84
CaO	3,71	3,50
K_2O	5,57	4,71
Na_2O	6,45	9,01
H_2O+	4,84	4,83
	100,07	99,85

Le analisi chimiche riportate in tab. 4, mostrano che in queste ultime condizioni si registra un decremento nel titolo di acqua stabilmente fissata, decremento che per l'esperienza alla pressione di 120 kg/cmq. si traduce in un leggero aumento della silice e dei costituenti minori (cfr. tab. 4 con tab. 2).

Per l'esperienza a pressione ancor più elevata (200 kg/cmq) nella quale si è adoperato come liquido di contatto una soluzione più concentrata (NaOH 3%), detto decremento d'acqua — che è dello stesso ordine di grandezza — si traduce più che altro in un considerevole aumento del titolo di ossido di sodio.

Si noti però che in questo secondo caso, scende anche il titolo di potassa.

I corrispondenti diagrammi: perdita di peso/temperatura, anche questa volta, denunziano una eliminazione dell'acqua di costituzione senza punti singolari (cfr. fig. 2).

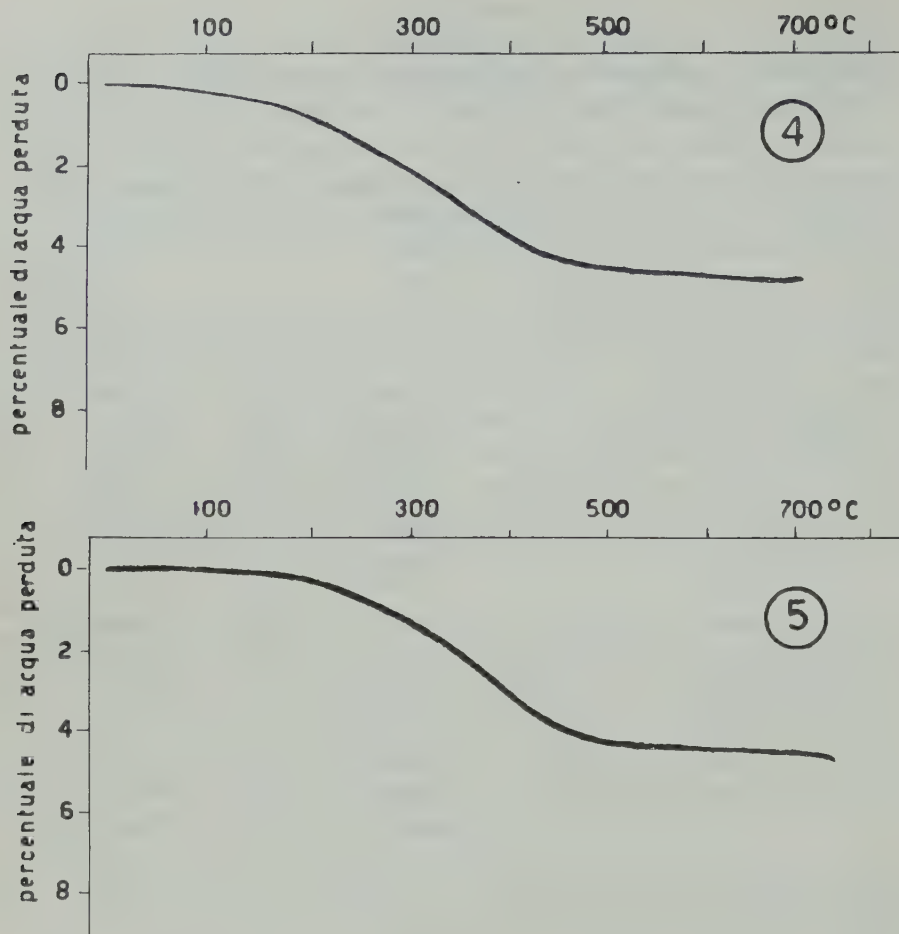



Fig. 2. — Diagrammi perdita di peso/temperatura.

(I numeri in circoletto individuano i prodotti di cui alla tab. 4).

Abbiamo infine voluto esaminare il comportamento dei solidi ottenuti in differenti condizioni idrotermali allorchè cimentati con soluzione N/10 di $AgNO_3$, allo scopo di valutare la loro capacità di scambio basico. In tab. 5 ed in fig. 3 sono riassunti i rilievi sperimentali più significativi, termine di paragone la pozzolana flegrea, non trattata.

I risultati della valutazione dello scambio basico si accordano, pertanto, con le deduzioni precedentemente tratte. Si noti l'alto valore degli ioni sodio, passati nella soluzione per effetto dello scambio.

TABELLA 5.

Capacità di scambio basico con soluzione di nitrato d'argento (N/10 circa).

	Materiale di partenza	Milliequivalenti di Ag rimossi dalla soluzione	Milliequivalenti passati nella soluzione			Totale milliequivalenti scambiati
			K	Na	Ca	
(1)	Pozzolana chiara, tal quale.	2,21	0,51	1,62	0,31	2,44
(2)	La stessa, dopo tratt. idroter. a p = ∽ 30 kg/cmq; t = ∽ 235°C; (NaOH 1%).	23,94	3,54	19,05	1,36	23,95
(3)	« Cinerazzo », dopo identico tratt. idroter. [cfr. (2)].	26,00	5,04	18,20	2,99	26,23
(4)	Lapillo pomiceo, dopo tratt. idroter. a p = ∽ 120 kg/cmq, t = ∽ 330°C. (NaOH 1%).	19,28	1,00	18,40	0,20	19,60

I numeri fra parentesi, che compaiono nella prima colonna di questa tabella, individuano il materiale di cui alla figura 3.

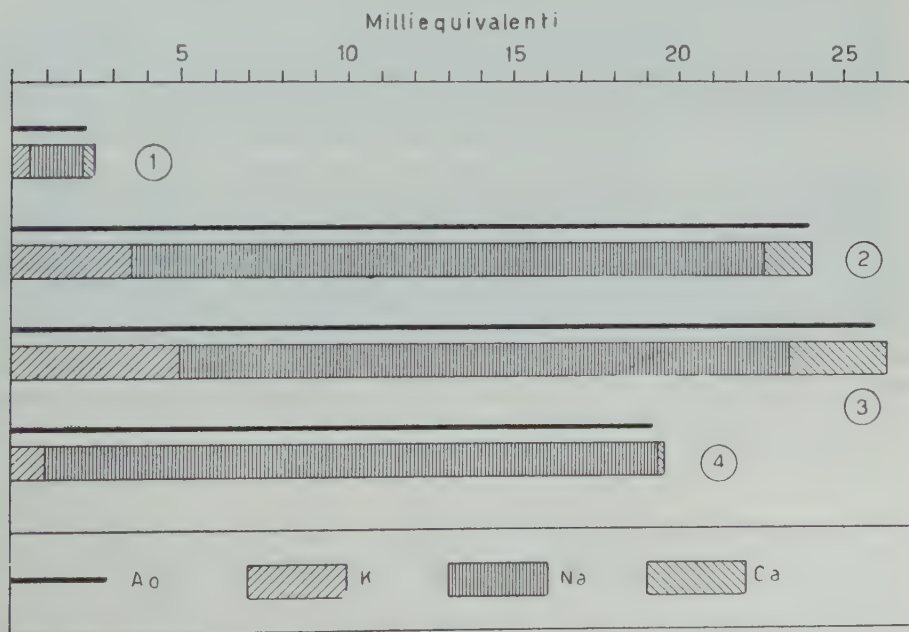



Fig. 3. — Rappresentazione dei risultati delle prove di scambio basico, riportati in tab. 5.

* * *

Dalle risultanze complessive delle ricerche delle quali vien dato conto nella presente nota è lecito dedurre che è possibile, nelle condizioni della nostra sperimentazione, zeolitizzare ad analcime — in luogo che ad herschelite — tanto la pozzolana flegrea, quanto il lapillo pomiceo od un'ossidiana alcalitrachitica artificiale, operando in identiche condizioni fisiche e variando soltanto la natura chimica dell'alcali della soluzione di contatto, che per la zeolitizzazione ad *analcime* è l'idrossido di sodio all'1%, mentre per la zeolitizzazione ad *herschelite* è l'idrossido di potassio, sempre all'1%.

Ringrazio il Prof. Scherillo per l'aiuto datomi in occasione dello svolgimento della presente ricerca.

Napoli, Istituto di Chimica Industriale dell'Università, aprile 1959.

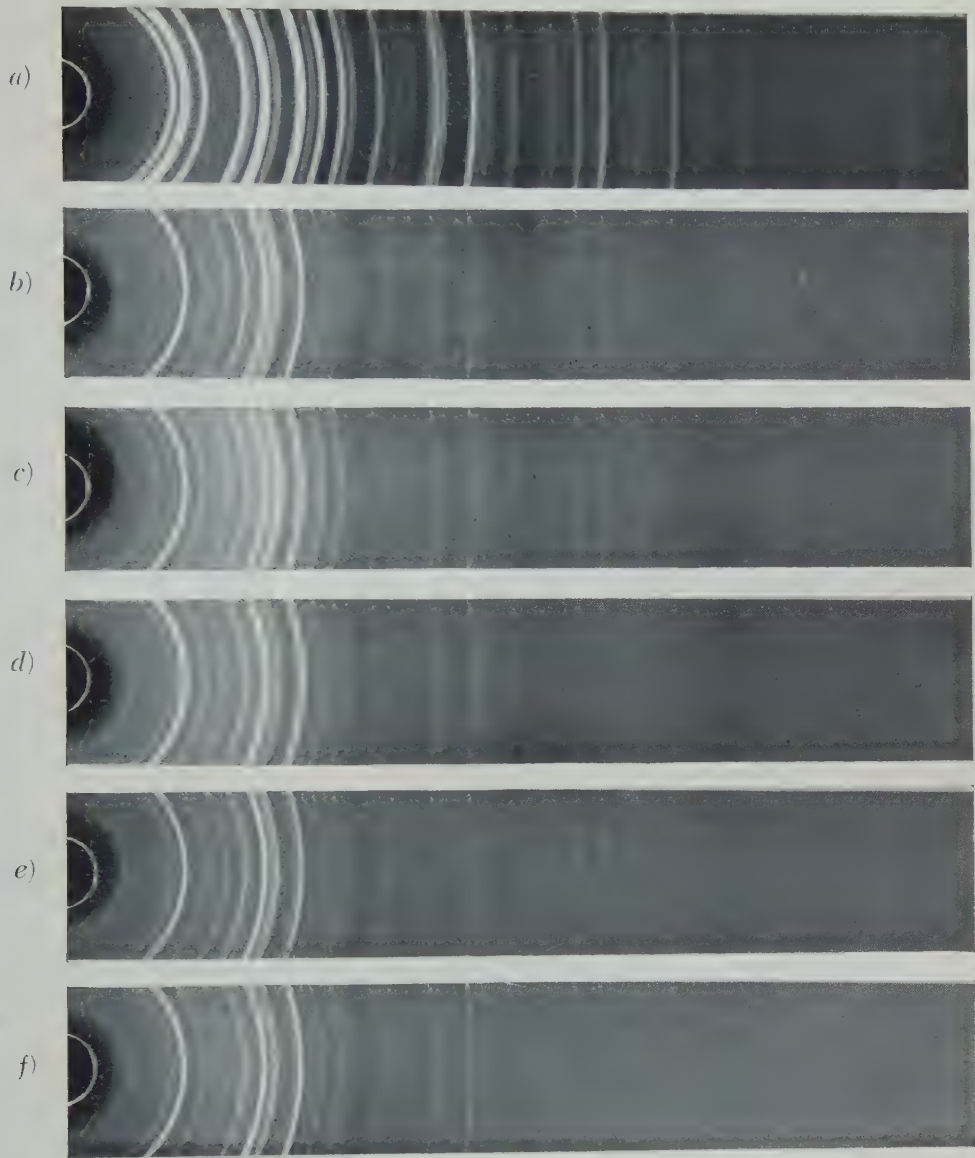
Riassunto. — L'autore dà conto dei risultati delle ricerche eseguite sottoponendo a trattamento idrotermale appropriato, in ambiente alcalino per soda, tanto la pozzolana flegrea quanto il lapillo pomiceo od un'ossidiana alcalitrachitica artificiale. Dimostra che è possibile zeolitizzare ad analcime — in luogo che ad herschelite, come precedentemente fatto — le tre rocce alcalitrachitiche in istudio, per semplice variazione della natura chimica dell'alcali della soluzione diluita di contatto. Per la zeolitizzazione ad *analcime* occorre infatti lavorare in ambiente alcalino per soda, laddove in identiche condizioni fisiche ed in ambiente alcalino per potassa si ottiene *herschelite*.

Lavorando in ambiente alcalino per soda ed incrementando temperatura e pressione, nonchè concentrazione dell'alcali della soluzione di contatto, non si sono riscontrate variazioni sostanziali nella composizione e nella struttura dei solidi a fine esperienza.

Summary. — The author gives an account of the results obtained by submitting as much the pozzolana and the pumice of the phlegraean region as an artificial alkalitrachytic obsidian to hydrothermal treatment in the presence of sodium hydroxyde dilute solution (1%).

By operating at moderated temperatures and pressures (p = ∽ 30 kg/cmq; t = ∽ 235°C), the reaction turns to *analcite* formation. *Herschelite* has been obtained in the same physical conditions but in the presence of potassium hydroxide dilute solution (1%), as it has been described in a precedent paper.

Increasing the temperature, the pressure and the concentration of the alkaline solution, too, and operating always in the presence of sodium hydroxyde, no substantial change in the composition or in the structure of the artificial products has been observed.

Diam. camera mm. 114,59. Rad. Cu K.

a) Analcime (Isola dei Ciclopi, Catania).
b) Pozzolana Flegrea, dopo trattamento idroter. nelle condiz. di cui alla tab. 2, pag. 347.
c) Lapillo pomiceo, dopo trattamento idroter. nelle condiz. di cui alla tab. 2, pag. 347.
d) Ossidiana dal « cinerazzo », dopo trattamento idroter. nelle condiz. di cui alla tab. 2, pag. 347.
e) Lapillo pomiceo, dopo trattamento idroter. nelle condiz. di cui alla tab. 4, pag. 351.
f) Lapillo pomiceo, dopo trattamento idroter. nelle condiz. di cui alla tab. 4, pag. 351. (seconda colonna).

Costituzione dei tufi verdi della regione flegrea

Nota del prof. **Riccardo Sersale**, *presentata dal socio* **G. Malquori**

(Adunanza del dì 2 maggio 1959)

Facendo seguito ad una serie di ricerche che mi ha permesso di porre in evidenza la natura zeolitica della massa di fondo, cementante, di alcuni tufi vulcanici [1]), fra i quali quello giallo napoletano che, come è noto, caratterizza il secondo periodo di attività del vulcanismo flegreo, ho rivolto la mia attenzione ad un tipo di tufo che si presenta ben diverso per il suo colore da quello giallo napoletano: il tufo verde dell'isola di Ischia, comunemente detto tufo dell'Epomeo, e quello, pure verde, dei Campi Flegrei, attribuito ad uno stesso periodo di formazione. Quest'ultimo trovasi al disotto del tufo giallo napoletano, non si rinviene mai in superficie e costituisce la piattaforma su cui si imbasa il suddetto tufo giallo.

Intorno ai tufi verdi: dei Campi Flegrei e di Ischia, la letteratura offre già numerose notizie [2]) e per differenti aspetti: dall'aspetto geologico a quel-

---

[1]) Sersale R. *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXV, pp. 181-207. Napoli, 1958.

— Sersale R. *Analogie costituzionali fra il « trass » renano ed il tufo giallo napoletano.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 117-125. Napoli, 1959.

— Sersale R. *Sulla natura zeolitica del tufo cosiddetto « lionato » della regione vulcanica dei Colli Albani.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 110-116. Napoli, 1959.

— Sersale R. *Sulla natura zeolitica del tufo « lionato ».* Nota II. *Risultati dell'esame di altri campioni provenienti dalla regione vulcanica dei Colli Albani.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 206-221. Napoli, 1959.

— Sersale R. *Sulla natura zeolitica del « peperino » romano.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 222-234. Napoli, 1959.

— Sersale R. *Analogie costituzionali fra il tufo giallo napoletano ed il tufo giallo della Gran Canaria.* Lavoro in corso di stampa nello stesso Rendiconto.

[2]) De Lorenzo G. *History of volcanic action in the Phlegraean Fields.* Quart. journ. Geol. Soc., 60, pp. 296-315. London, 1904.

— De Lorenzo G. *I campi Flegrei.* Italia artist., n. 52. Bergamo, 1909.

— Rittmann A. e Salvatore E. *Contributo allo studio dei tufi verdi della regione flegrea.* Zeitschr. fur Vulkan., 11, pp. 163-174. Berlin 1927-28.

— Salvatore E. e Friedlaender I. *Contributo allo studio del tufo napoletano. Su una varietà verde.* Zeitschr. fur Vulkan., 10, pp. 73-80. Berlin, 1926-27.

— Dainelli G. *Guida della escursione ai Campi Flegrei.* Atti XI Congr. geogr. It., 4, pp. 3-56. Napoli, 1930.

— D'Erasmo G. *Studio geologico dei pozzi profondi della Campania.* Boll. Soc. Natural., 43, pp. 15-143. Napoli, 1931.

lo costituzionale e petrografico. Nello svolgimento della presente ricerca, però, si è avuto principalmente di mira l'individuazione del costituente fondamentale della massa di fondo, cementante, dei tufi verdi, così come già fatto per il tufo giallo napoletano, allo scopo di trarre quelle deduzioni utili ad apportare un contributo allo studio delle relazioni che intercorrono fra tufo giallo e tufo verde. Si è poi cercato di fornire l'evidenza sperimentale della presenza di quei minerali che impartiscono ai tufi in esame la caratteristica colorazione verde.

Le indagini a cui i detti tufi — che sono alcalitrachitici — sono stati sottoposti, comprendono: l'analisi chimica e gli esami: ottico e roentgenografico; le analisi termiche: ponderale e differenziale; la valutazione della capacità di scambio basico; il loro comportamento allorchè sottoposti ad azioni idrotermali, in determinate condizioni.

Dell'insieme delle ricerche e delle relative conclusioni si dà conto in quel che segue.

* * *

I campioni di tufo che costituiscono oggetto della presente ricerca mi sono stati gentilmente forniti dal Prof. A. Scherillo, che qui ringrazio.

Il campione che nel corso dell'esposizione verrà contraddistinto col n. 1 è quello ricavato da un blocco di tufo tipico del Monte Epomeo (Ischia); l'altro, contraddistinto col n. 2, proviene da un pozzo perforato al Rione delle Mofete (Campi Flegrei), sul versante verso il Fusaro [3]).

Entrambi i campioni sono stati sottoposti ad analisi chimica ed i risultati sono riportati in tab. 1.

— Ippolito F. *Su alcuni pozzi profondi del Napoletano.* Boll. Soc. Natural., 53, pp. 121-142. Napoli, 1942.

— Ippolito F. *Studi sulla costituzione geologica del sottosuolo di Napoli.* Boll. Soc. Natural., 57, pp. 95-98. Napoli, 1948.

— Rittmann A. *Sintesi geologica dei Campi Flegrei.* Boll. Soc. Geolog. Ital., LXIX, fasc. II, pp. 117-128. Napoli, 1950.

— Sinno R. *Studio geologico e petrografico della zona Monte Olibano - Pozzuoli.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXII, pp. 301-336. Napoli, 1955.

— Sinno R. *Su alcuni pozzi profondi perforati alla base del Gauro (Campi Flegrei).* Boll. Soc. Natural., 64, pp. 102-103. Napoli, 1955.

— D'Erasmo G. e Benassai Sgadari M. L. *Bibliografia Geolog. d'Italia.* Vol. III, *Campania.* Napoli, 1958.

[3]) Penta F. *Studi e ricerche in corso nei Campi ed Isole Flegrei condotti allo scopo di utilizzare le energie del sottosuolo.* Boll. Soc. Natural., 51, p. 203. Napoli, 1940.

— Ippolito F. *Su alcuni pozzi profondi del Napoletano.* L. c. a nota [2]), p. 123.

— Falini F. *Rilevamento geologico della zona nord-occidentale dei Campi Flegrei.* Boll. Soc. Geolog. Ital., LXIX, fasc. II, pp. 217. Napoli, 1950.

TABELLA 1.

(percentuale sul secco a 105°C)

	Campione N. 1 (tufo verde ischitano)	Campione N. 2 (tufo verde Rione Mofete)
SiO_2	57,80	57,00
$Al_2O_3(+TiO_2+Mn_3O_4+P_2O_5)$	18,62	18,71
Fe_2O_3	2,42	1,92
FeO	0,32	0,94
MgO	1,00	1,03
CaO	3,09	3,24
K_2O	7,07	7,92
Na_2O	5,34	4,66
H_2O^+	3,81	3,38
CO_2	1,01	1,33
Cl_2	0,21	0,25
— O per Cl_2	0,04	0,05
	100,65	100,33
Residuo insolubile all' attacco acido-basico blando *)	69,12	66,82

*) Con le modalità descritte a pag. 191 della nota dal titolo: Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano. L. c. a nota [1]).

Esame ottico. — Campione N. 1 (tufo verde ischitano).

Esaminato al microscopio, in sezione sottile, (cfr. tav. I e II) appare costituito da un impasto di pomici, di dimensioni ragguardevoli, caratterizzate dal fatto che sono ricchissime di cavità e fibrose; talvolta colorate in giallo-verdastro.

Nell'impasto sono riconoscibili: grossi e numerosi frammenti di fenocristalli di sanidino, scarse lamelle di mica nera, di plagioclasio, e frammenti di pirosseno, evidenziabili per il loro pleocroismo. Questi costituenti sono cementati da una sostanza interstiziale, la quale appare isotropa, punteggiata da un minerale debolmente birifrangente.

Detta sostanza interstiziale è di colore verde chiaro. In alcune cavità delle pomici si è deposto il minerale verde chiaro, filamentoso, debolmente birifrangente, che, alloggiato talvolta in tenui filamenti anche nei minuti interstizi delle pomici fibrose, le fa apparire debolmente birifrangenti.

Campione N. 2 (tufo verde, Rione delle Mofete).

L'esame ottico, in sezione sottile, (cfr. tav. II) permette di rilevare che questo tufo differisce da quello ischitano, precedentemente descritto, sostanzialmente per tre rispetti: per il colore della massa di fondo, cementante, che è di un verde che vira al grigio, per l'assenza quasi assoluta delle pomici giallo-verdastre e per il numero assai minore di fenocristalli di sanidino.

In questo tufo le pomici, più scarse, ugualmente fibrose, sono infatti sempre colorate in verde; il loro colore, pertanto, si distacca più nettamente che nel tufo ischitano da quello del cemento. Anche qui una sostanza filamentosa si distribuisce negli interstizi e nei pori delle pomici ed impartisce loro una debole birifrangenza.

Ancor più scarse le lamelle di mica nera, di plagioclasio, ed i frammenti di pirosseno. Al microscopio il cemento grigio-verdastro appare identico a quello verde chiaro del tufo ischitano.

Esame roentgenografico. — Campione N. 1 (tufo verde ischitano).

È stato eseguito dapprima sul « tout-venant » ricavato per polverizzazione di un pezzetto del tufo in esame; successivamente si è eseguito anche il diffrattogramma della materia verde più carico, localizzata in noduli friabili a struttura terrosa nella massa del tufo, accuratamente selezionata mediante separazione meccanica.

Il diffrattogramma del « tout venant » riportato in tav. III al numero (1) denunzia chiaramente la presenza delle righe dello spettro dell'*analcime*, con righe estranee appartenenti allo spettro dell'ortoclasio.

Si noti che detto spettrogramma è assai simile a quelli da me ottenuti sottoponendo il tufo giallo napoletano, herschelitico [4]), (numero (3) della tav. III), la pozzolana o il lapillo pomiceo flegreo [5]), a trattamento idrotermale alla pressione di circa 120 kg/cmq, alla temperatura di circa 330°C, adoperando come liquido di contatto la sola acqua.

I dati che hanno servito all'interpretazione dei diffrattogrammi in parola sono raccolti in tab. 2.

---

[4]) Sersale R. L. c. a nota [1]).

— Sersale R. *Sulla natura zeolitica del tufo « lionato »*. Nota II. L. c. a nota [1]).

[5]) Sersale R. *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* Nota IV. *Analcimizzazione di materiali piroclastici, alcalitrachitici.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 345. Napoli, 1959.

TABELLA 2.

Analcime (Isola dei Ciclopi, Catania)		Camp. n. 1 (tufo verde ischitano)		Camp. n. 2 (tufo verde Rione Mofete)		Tufo giallo napoletano, dopo trattam. idroter. a p=∽120 kg/cmq; t=∽330° C; liquido di contatto: acqua	
Intensità	d in Å	Intensità	d in Å	Intensità	d in Å	Intensità	d in Å
m	6,27	d	6,25	d	6,23	d	6,24
ff	5,60	f	5,60	f	5,59	f	5,60
m	4,87	d	4,85	d	4,84	d	4,88
		m	* 4,20	m	* 4,19	m	* 4,18
mf	3,81	m	3,79	m	3,78	mf	3,79
ff	3,42	f	3,42	f	3,41	f	3,42
		fl	* 3,27	fl	* 3,24	fl	* 3,23
f	2,92	mf	2,91	mf	2,90	mf	2,91
m	2,69	d	2,68	d	2,67	d	2,68
m	2,51	d	2,52	d	2,50	d	2,50
m	1,90	d	1,90	d	1,89	d	1,91
		mf	* 1,80	mf	* 1,79	mf	* 1,80
mf	1,74	d	1,74	md	1,73	md	1,73

I dati di questa tabella, contrassegnati da asterisco, sono da identificare con righe relative allo spettro dell'ortoclasio.

ff = fortissima; f = forte; fl = forte larga; mf = media forte; m = media; md = media debole; d = debole.

Lo spettrogramma, poi, della materia di color verde più carico, ottenuta per separazione meccanica quanto più accurata possibile, è del tutto diverso da quello del « tout-venant ». In esso sono riconoscibili con tutta evidenza le righe fondamentali dello spettro della glauconite (cfr. tav. III, numero (5), e lettera (*G*).

I dati che hanno servito all'interpretazione di questi ultimi diffrattogrammi, sono riportati in tab. 3 e vengono messi a confronto con quelli riferiti da SABATIER [6]) per la glauconite. Dal confronto dei diversi dati risulta

---

[6]) SABATIER M. *Recherches sur la glauconie.* Bull. Soc. Franc. Min., 72, pp. 475-542. Mâcon, 1949.

una stretta corrispondenza dei valori di d_{hkl} della detta frazione del tufo verde ischitano e della glauconite.

TABELLA 3.

Celadonite (su un basalto con zeolite, Scozia) (Museo Miner. Napoli)		Glauconite (Cuise-la-Mothe) [speriment. Sabatier, L. c. a nota [6]) p. 509]		Sabbia verde glauconitica (Collez. Mineral. Ist. Geol. App. Napoli)		Camp. N. 1 - Tufo verde M. Epomeo (frazione color verde più carico)	
Intensità	d in Å	Intensità	d in Å	Intensità	d in Å	Intensità	d in Å
mf	10,10	d	10,0	f	10,23	dd	10,14
						d	* 5,64
mf	4,54	ff	4,52	f	4,53	mf	4,50
mf	4,34						
f	4,00						
						d	* 3,80
f	3,62	d	3,65	md	3,67	d	3,66
						md	* 3,44
mf	3,31	m	3,33	mf	3,34	md	3,32
f	3,08						
						d	* 2,91
m	2,67						
f	2,57	ff	2,59	f	2,50	f	2,59
f	2,39	m	2,40	mf	2,40	mf	2,39
md	1,65	d	1,67				
f	1,51	f	1,51	mf	1,51	mf	1,50
mf	1,30	m	1,30			d	1,30

I dati riportati nell'ultima colonna di questa tabella, contrassegnati da asterisco, sono da identificare con righe relative allo spettro dell'analcime.

ff = fortissima; f = forte; mf = media forte; m = media; md = media debole; d = debole; dd = debolissima.

Campione N. 2 (tufo verde dei Campi Flegrei, Rione Mofete).

Anche di questo campione ho eseguito due spettrogrammi: uno a partire dal « tout venant » e l'altro, invece, dalla materia verde più carico — annidata in nuclei nelle cavità della roccia — selezionata meccanicamente.

Il diffrattogramma del « tout venant » è del tutto simile a quello della corrispondente polvere, ottenuta per macinazione del tufo ischitano. Questa constatazione è in accordo con quanto già posto in luce da precedenti studiosi e cioè che tufo ischitano e tufo verde dei Campi Flegrei abbiano una comune origine.

Il diffrattogramma della materia verde più carico, anche qui del tutto diverso da quello ricavato dalla massa, presenta notevoli analogie col corrispondente spettrogramma, ottenuto dal tufo ischitano.

° ° °

Il caratteristico colore verde dei tufi in esame ha sempre attirato l'attenzione degli studiosi.

È noto infatti che una delle caratteristiche specifiche dei tufi verdi: ischitano e dei Campi Flegrei, è quella che il loro colore è praticamente inalterabile all'azione dei comuni agenti chimici ossidanti [7]) e, maggiormente, degli atmosferidi, considerazione questa che li diversifica nettamente dal tufo « grigio-azzurrastro » [8]), talvolta impropriamente chiamato tufo verde, quale quello di S. Stefano al Vomero (Napoli) [9]) che, invece, è sensibilissimo all'azione dei detti agenti, è ossidabile per semplice esposizione all'aria e deve la sua colorazione alla presenza di sali ferrosi [10]).

In base alle prove di resistenza all'ossidazione, effettuate su polvere ricavata per macinazione del tufo del M. Epomeo, e successivo attacco con acqua ossigenata concentrata, a caldo, resistenza che è risultata praticamente completa, ed in base alle risultanze dell'indagine ottica eseguita sul tufo in parola, Rittmann e Salvatore [11]) avanzano l'ipotesi che esso debba la sua colorazione verde alla presenza di un minerale — costituito da lamelle e da granuli di un diametro massimo di 0,5 μ, a debole birifrangenza, ad indice di rifrazione inferiore ad 1,60 — da ascriversi al gruppo delle glauconiti.

Da quanto precede risulta chiaro che la presenza di glauconite quale

---

[7]) Rittmann A. e Salvatore E. L. c. a nota [2]), p. 164.

[8]) Scherillo A. *Petrografia chimica dei tufi flegrei*: 1) *Il tufo giallo.* Nota I. Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XVII, pp. 343-356. Napoli, 1950.

[9]) Nicotera P. *Contributo alla conoscenza del tufo trachitico della collina del Vomero (Napoli).* Boll. Soc. Natural., 58, pp. 18-33. Napoli, 1949.

[10]) Rittmann A. e Salvatore E. L. c. a nota [2]).

[11]) Op. cit., p. 164.

minerale responsabile della colorazione verde dei tufi: ischitano e dei Campi Flegrei, è stata intravista ma non definita, nè si è potuto disporre prima d'ora dell'evidenza sperimentale relativa alla presenza di minerali del gruppo delle glauconiti, quali costituenti dei tufi verdi in istudio.

La presenza poi di analcime, quale costituente di base della massa di fondo, cementante, dei tufi in parola, della quale la letteratura non fa cenno, rappresenta una differenza costituzionale, sostanziale, fra tufo giallo napoletano e tufo verde, cronologicamente precedente al giallo. È noto infatti che il minerale zeolitico, costituente fondamentale della massa di fondo, cementante, del tufo giallo napoletano è invece una varietà di cabasite ricca di potassio: l'herschelite [12]).

La presenza poi di glauconite, accanto all'analcime, nei tufi verdi, a parte considerazioni di altra natura sulle quali si avrà occasione di ritornare nel corso di questa nota, si inquadra bene nel carattere zeolitico dei tufi verdi, cui questa nota vuol dare risalto, in quanto è noto che le glauconiti, al pari delle zeoliti, possiedono la proprietà di scambiare ioni e pertanto le *green sands* americane, il cui costituente attivo a tal fine è appunto la glauconite, sono adoperate con successo nella tecnica del raddolcimento delle acque [13]), [14]).

* * *

Nell'intento di confermare la natura zeolitica dei tufi in istudio posta in luce per via roentgenografica, ho eseguito le analisi termiche: differenziale e ponderale, nonchè le prove di capacità di scambio basico per disporre del maggior numero di dati interpretativi complementari, e qui di seguito ne riporto la documentazione sperimentale.

Analisi termo-ponderale. — I diagrammi perdita di peso-temperatura dei tufi in studio, riportati in fig. 1, mostrano per entrambi i campioni una notevole identità di comportamento alla demolizione termica.

Detti diagrammi denunziano una perdita di peso di modesta entità che inizia intorno ai 50°C e termina a circa 150°C. A partire da questa temperatura, una decisa variazione di pendenza della curva è indizio di una nuova perdita di peso, di ben maggiore entità, che termina intorno ai 425°C circa. Raggiunti i 550°C circa, l'inclinazione della curva varia nuovamente, denunziando la presenza di una perdita di peso che può ritenersi terminata in-

---

[12]) Norin E. *The mineral composition of the napolitan yellow tuff.* Geol. Rundschau, 43, pp. 526-534. Stuttgart, 1955.

— Sersale R. L. c. a nota [1]).

[13]) Buswell A. M. *The chemistry of water and sewage treatment.* The Chemical Catalog Company. U.S.A., 1928, p. 131.

[14]) Kirk E. R. e Othmer D. F. *Encyclopedia of Chemical technology.* 8, The Interscience Encyclopedia, Inc. N. Y., 1952, p. 14.

torno ai 700°C. Oltrepassata questa temperatura, è visibile sulla curva una nuova variazione di pendenza.

Le quattro perdite di peso possono attribuirsi come segue: la prima, compresa nell'intervallo di temperatura 50°C ÷ 150°C, quasi totalmente ad

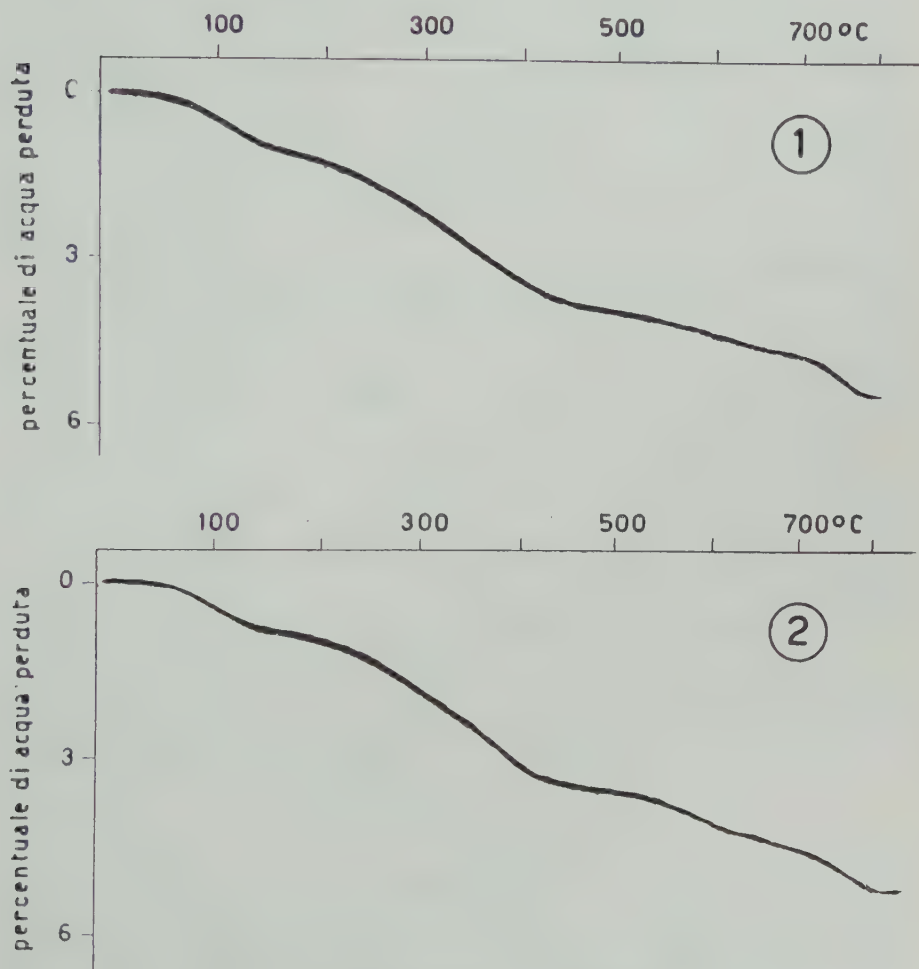



Fig. 1. — Diagrammi perdita di peso/temperatura.

(1) : Tufo verde del Monte Epomeo (Ischia).
(2): Tufo verde del Rione delle Mofete (Campi Flegrei).

acqua igroscopica; la seconda, che interessa l'intervallo di temperatura 150 ÷ 425°C circa e che è la più significativa dell'intero diagramma, alla disidratazione dell'analcime, il termine zeolitico costituente fondamentale della massa di fondo, cementante, dei tufi verdi; la terza, compresa nell'intervallo di temperatura 550 ÷ 700°C, corrisponde all'espulsione dal reticolo cristal-

lino di tutta l'acqua di costituzione della glauconite [15]); la quarta, che si manifesta un pò prima degli 800°C [16]), alla decarbonatazione della calcite deposta, talvolta, in minuti e perfetti cristalli [17]) nelle cavità delle rocce in istudio.

Analisi termica differenziale. — Le curve termiche differenziali, riportate in fig. 2, denunziano i seguenti effetti:

Un primo debole effetto endotermico che si manifesta non appena raggiunti i 150°C e termina intorno a 300°C, lievemente accennato solo per il tufo ischitano;

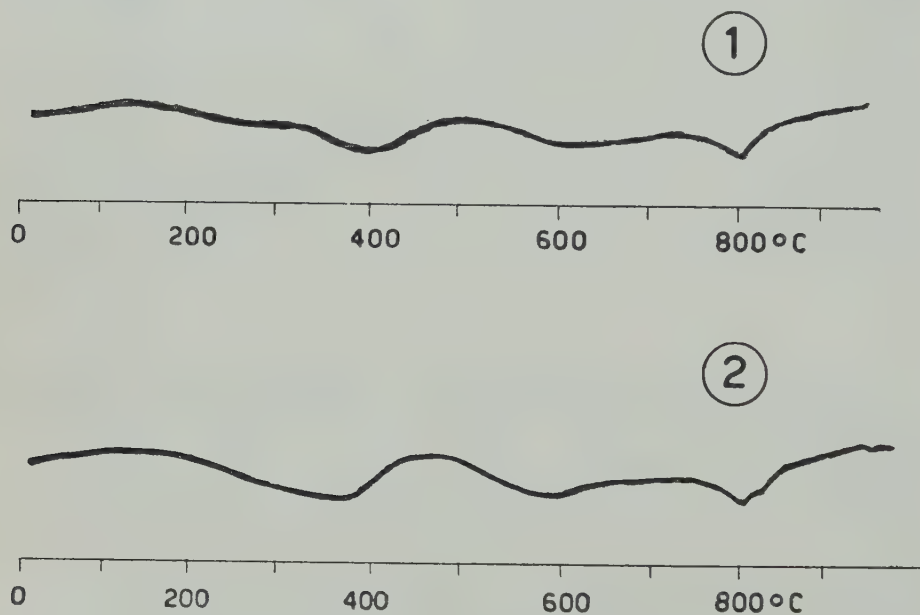



Fig. 2. — Analisi termica differenziale.

(1): Tufo verde del Monte Epomeo (Ischia).
(2): Tufo verde del Rione delle Mofete (Campi Flegrei).

un secondo effetto endotermico, più marcato, che interessa il campo di temperature compreso fra 315° e 460°C, con picco intorno ai 380°C, sempre per il tufo ischitano.

---

[15]) Searle A. B. e Grimshaw R. W. *The chemistry and physics of clays and other ceramic materials.* E. Benn Ltd. London, 1959, p. 890.

— Rossetti V. e Sitzia R. *Le terre verdi nell'eruttivo terziario della Sardegna centro-occidentale.* Period. Miner., XXV, pp. 171-208. Roma, 1956.

[16]) Sersale R. *Indagini sul comportamento termico delle rocce calcaree.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XX, pp. 245-256. Napoli, 1953.

[17]) Sinno R. L. c. a nota [2]).

Per il tufo verde flegreo l'effetto endotermico a bassa temperatura è unico, risultandovi compresi entrambi gli effetti prima descritti. Esso inizia sotto i 200°C e termina a 440°C, con picco intorno ai 370°C.

Un effetto esotermico, con picco non appena toccati i 500°C, presente in entrambe le curve e più accentuato per il tufo dei Campi Flegrei.

Un terzo effetto endotermico, con picco intorno ai 590°C, sempre in entrambe le curve.

Un quarto effetto endotermico, con picco intorno agli 800°C, ancora per tutti e due i campioni.

Si ritiene lecito di attribuire gli effetti sopra descritti come segue:

— gli effetti o l'effetto endotermico a bassa temperatura, alla eliminazione dell'acqua igroscopica ed all'espulsione dal reticolo dell'acqua di costituzione dell'analcime;

— l'effetto esotermico, alla presenza di materie carboniose (*);

— l'effetto endotermico, con picco a 590°C, alla dipartita della acqua chimica della glauconite;

— l'effetto endotermico ad alta temperatura, alla decarbonatazione della calcite.

Salvo la diversificazione, che considero di dettaglio, concernente l'andamento del diagramma termico differenziale a temperature piuttosto basse, non si registrano differenze notevoli fra le curve ottenute dal tufo ischitano e da quello dei Campi Flegrei, almeno nell'ambito della sensibilità dell'apparecchiatura adoperata (*Le Chatelier - Saladin*); può constatarsi inoltre che i risultati dell'analisi termica differenziale sono in buon accordo con quelli dell'analisi termo-ponderale.

Pertanto, le curve di disidratazione non smentiscono le deduzioni tratte per via roentgenografica, relative alla presenza, in entrambi i tufi verdi, di piccole quantità di glauconite accanto ad analcime.

Valutazione della capacità di scambio basico.

I dati analitici relativi alle prove di capacità di scambio basico eseguite, sempre con le solite modalità [18]), dibattendo i due campioni di tufo verde con soluzione di nitrato di argento (N/10 circa), sono riportati in tab. 4 e rappresentati in fig. 3. A titolo di confronto sono stati inseriti anche i dati re-

---

*) GRIM e ROWLANDS attribuiscono alla presenza di materia organica un netto picco esotermico a 450°C, che compare nella curva termica differenziale della celadonite di Verona (cfr. ROSSETTI V. e SITZIA R. Op. cit., p. 197).

La presenza di materie carboniose nei due campioni di tufo in istudio è stata da me controllata, per via qualitativa, mediante l'attacco delle rocce polverizzate con soluzione di H_2SO_4 1:1 e di HF al 40%. Il residuo appare intensamente colorato in bruno nerastro ed ha un aspetto gommoso.

18) SERSALE R. *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano*. L. c. a nota 1), p. 198.

lativi ad analoghe determinazioni effettuate tanto sul tufo giallo napoletano, herschelitico, quanto su di un campione di analcime.

Si è scelta la soluzione diluita di nitrato di argento per meglio evidenziare il comportamento dello ione sodio del complesso zeolitico, benchè la presenza nei due campioni di tufo verde in istudio di modesti quantitativi di carbonato di calcio [19]) e di cloro pregiudichi i risultati analitici i quali — per i due campioni in parola — hanno puramente valore qualitativo e comparativo.

TABELLA 4.

Capacità di scambio basico con soluzione di *nitrato d'argento* (N/10 circa).

	Materiale di partenza	Milliequivalenti di Ag rimossi dalla soluzione	Milliequivalenti passati in soluzione			Totale milliequivalenti scambiati
			K	Na	Ca	
(A)	Analcime (Isola dei Ciclopi, Catania)	29,56	0,16	29,76	—	29,92
(1)	Camp. n. 1 (tufo verde ischitano)	11,77	0,41	9,68	2,37	12,46
(2)	Camp. n. 2 (tufo verde Rione Mofete)	10,20	0,32	9,70	0,90	10,92
(TG)	Tufo giallo napoletano (Cava Improta, Ponti Rossi)	18,67	5,80	3,21	9,96	18,97

Con le lettere e con i numeri che compaiono fra parentesi nella prima colonna di questa tabella si individua in fig. 3 la corrispondente rappresentazione dei risultati.

A parte la limitazione ora ricordata, risalta in modo evidente il carattere zeolitico dei tufi verdi in esame; l'alta mobilità dello ione Na^+ costituisce inoltre una conferma della presenza di analcime quale costituente fondamentale della massa di fondo, cementante, dei tufi verdi. Si noti la diversità di comportamento alla prova di capacità di scambio basico fra tufi verdi e tufo giallo napoletano, allorchè cimentati in identiche condizioni.

---

[19]) Sersale R. *Sulla natura zeolitica del tufo « lionato »*. Nota II. L. c. a nota [1]), pag. 215.

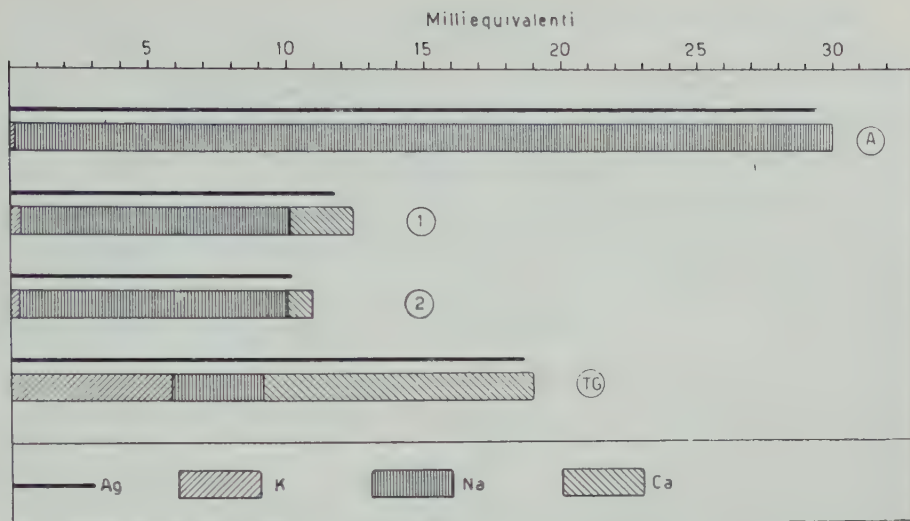



Fig. 3. — Rappresentazione dei risultati dello scambio basico, riportati in tab. 4.

(A): Analcime (Isola dei Ciclopi, Catania).
(1): Tufo verde del Monte Epomeo (Ischia).
(2): Tufo verde del Rione delle Mofete (Campi Flegrei).
(TG): Tufo giallo napoletano (cava Improta, Ponti Rossi).

* * *

Si è creduto utile, infine, sottoporre a trattamento idrotermale il tufo verde ischitano, al fine di disporre dei dati atti ad impostare un paragone fra il comportamento del tufo giallo napoletano e quello dei tufi verdi, allorchè sottoposti ad azioni idrotermali analoghe.

La durata del trattamento, per tutte le esperienze, è stata di ventiquattro ore.

Le condizioni idrotermali sono state fissate come appresso:

1ª esperienza: p = ∽ 120 kg/cmq; t = ∽ 330°C; liquido di contatto: acqua.
2ª esperienza: p = ∽ 120 kg/cmq; t = ∽ 330°C; liquido di contatto: soluzione diluita di KOH (1%).
3ª esperienza: p = ∽ 200 kg/cmq; t = ∽ 375°C; liquido di contatto: soluzione diluita di KOH (1%).

I diffrattogrammi eseguiti sui solidi a fine esperienza, — dei quali in tav. III, ed in tab. 5, ne riporto uno solo, (numero (4)), essendo tutti e tre identici — ed i dati che hanno servito alla loro interpretazione, dimostrano che alle azioni idrotermali cui si è sottoposto il tufo verde non fa seguito alcuna variazione della sua struttura. Si è ancora avuto modo di constatare che anche il colore verde del materiale resta inalterato.

TABELLA 5.

Tufo verde ischitano dopo trattamento idrotermale a p = ∽ 200 kg/cmq; t = ∽ 375°C; liquido di contatto: soluz. dil. KOH (1%).

[cfr. numero (4) della tav. III]

Intensità	d in Å
d	6,20
f	5,60
d	4,80
f	4,20
mf	3,79
f	3,42
fl	3,27
mf	2,91
d	2,68
d	2,50
d	1,89
mf	1,79
d	1,73

f = forte; mf = media forte; fl = forte larga; d = debole.

Si registra pertanto una differenza di comportamento fra tufo giallo napoletano, herschelitico, e tufi verdi allorchè sottoposti ad azioni idrotermali in identiche condizioni. Il primo, infatti, come più avanti ricordato e come messo a punto in una precedente ricerca [20]), sottoposto ad azioni idrotermali nelle medesime condizioni riportate più sopra per la prima esperienza, forniva uno spettrogramma assai simile a quello del tufo ischitano (analcime + ortoclasio), se come liquido di contatto veniva usata: acqua. In presenza, invece, di soluzione diluita di potassa (all'1%) ed in identiche condizioni fisiche, lo spettrogramma del solido a fine esperienza

[20]) Sersale R. *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano.* L. c. a nota [1]).

mostrava la scomparsa delle righe dello spettro dell'analcime e la presenza delle sole righe spettanti allo spettro dell'ortoclasio.

* * *

L'assieme delle risultanze sperimentali converge nell'indicare che anche nei tufi verdi in esame la massa di fondo, cementante, è di natura zeolitica. Il termine zeolitico predominante è: l'*analcime*.

La presenza poi di glauconite, quale minerale responsabile della caratteristica colorazione verde, già ipotizzata da precedenti studiosi [21]), trae piena conferma dalla presente sperimentazione.

Per quanto attiene alla genesi di detti tufi verdi, i risultati delle ricerche da me condotte in differenti condizioni idrotermali [22]) portano alla conclusione che i tufi verdi si sono originati in condizioni ambientali differenti da quelle che hanno invece presieduto alla formazione del tufo giallo.

Queste considerazioni trovano appoggio nelle conclusioni del D'Erasmo [23]) sull'origine del tufo verde flegreo, sottostante al tufo giallo. Questo Autore infatti, in base a considerazioni sull'uniformità di distribuzione di detto tufo — che costituisce ovunque l'imbasamento del tufo giallo del secondo periodo flegreo — « in contrapposizione della variabilità di spessore e di condizioni altimetriche con cui negli stessi luoghi si presentano le sovraincombenti masse di tufo giallo », arriva alla conclusione « che le due varietà di tufo non ebbero origine dalle stesse bocche eruttive e non si accumularono nelle stesse condizioni ambientali ».

Dal rilevamento, poi, delle differenze molteplici che intercorrono fra tufo verde sottostante e tufo giallo sovrastante, fra le quali, ad esempio, la presenza nel primo di foraminiferi e conchiglie di molluschi marini, il su citato Autore attribuisce al tufo verde, distribuito, come s'è detto, piuttosto uniformemente nel sottosuolo cittadino (con uno spessore medio di 15 a 30 m.), una origine sottomarina in contrapposto al tufo giallo superiore di origine subaerea.

In precedenti note ho infatti dimostrato come sia possibile zeolitizzare i vetri alcalitrachitici tanto ad *herschelite* [24]) quanto ad *analcime* [25]) per trattamento idrotermale eseguito in identiche condizioni fisiche e variando soltanto la natura chimica dell'agente mineralizzatore. Si è del pari dimostrato come, una volta herschelitizzato il vetro alcalitrachitico per tratta-

---

21) Rittmann A. e Salvatore E. L. c. a nota [1]), pag. 164.

22) Sersale R. L. c. a nota [5]).

23) D'Erasmo G. L. c. a nota [2]), p. 137.

24) Sersale R. *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* Nota I. *Herschelite da vetro ricavato attraverso la fusione di roccia eminentemente sanidinica.* Rend. Acc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 15-21. Napoli, 1959.

25) Sersale R. L. c. a nota [5]).

mento idrotermale a temperature e pressioni relativamente basse ed in ambiente debolmente alcalino per potassa (1%), l'innalzamento della temperatura e della pressione — fermi restando tutti gli altri fattori che concorrono a determinare la trasformazione — comporta la distruzione dell'assetto strutturale herschelitico e la conseguente analcimizzazione del sistema, accompagnata da feldspatizzazione più o meno spinta a seconda della pressione e della temperatura raggiunta.

L'assetto strutturale in parola resiste ad azioni idrotermali di particolare severità ($p = \backsim 200$ kg/cmq; $t = \backsim 375$°C), senza modificazioni apprezzabili.

La distruzione dell'analcime, con conseguente feldspatizzazione totale della massa, è per contro conseguibile in condizioni fisiche meno severe, sempre che si provveda ad aumentare la concentrazione di potassa nell'ambiente circostante.

Operando invece in ambiente debolmente alcalino per soda (1%), già a temperatura relativamente bassa si consegue l'analcimizzazione del vetro alcalitrachitico. Anche qui si constata che l'analcimizzazione è accompagnata da feldspatizzazione ma, incrementando pressione, temperatura e concentrazione della soluzione di contatto, come precedentemente detto nel caso delle esperienze in ambiente potassico, l'assetto strutturale analcimico non viene distrutto.

Per concludere: a partire dal vetro alcalitrachitico e sussistendo l'indispensabile alcalinità dell'ambiente, sono condizioni favorevoli:

a) alla formazione di *herschelite* (tufo giallo):
   1) una non trascurabile concentrazione di potassa fra gli agenti mineralizzatori esterni;
   2) moderate: pressione e temperatura (30 ÷ 60 kg/cmq; 235 ÷ 280°C.).

b) Alla formazione di *analcime* (tufi verdi):
   1) la presenza di sole piccole, o addirittura trascurabili, quantità di potassa fra gli agenti mineralizzatori esterni;
   2) delle pressioni e delle temperature piuttosto elevate ($p = \backsim 120 \div 200$ kg/cmq; $t = \backsim 330 \div 375$°C). Tuttavia se fra gli agenti mineralizzatori la presenza del sodio non è trascurabile, le pressioni e le temperature possono essere dello stesso ordine di grandezza di quelle su indicate per il caso della formazione di herschelite.

Se si ammette che l'eruzione dei materiali clastici è stata sottomarina, sembra logico ritenere che gli elementi vetrosi eruttati dai crateri, si sono venuti a trovare in un ambiente che a — differenza di quello subaereo (genesi del tufo giallo) — è caratterizzato da parametri chimici e fisici permanenti e dove, quindi, la mineralizzazione dell'ambiente circostante, peraltro ben definita, è molto meno suscettibile di variazione che nel caso dell'am-

biente subaereo. Tenendo presenti: la temperatura elevata dei materiali vetrosi, l'alta pressione esercitata dalla sovraincombente massa d'acqua e, particolarmente, la mineralizzazione stessa dell'ambiente circostante (prevalentemente sodico), mi sembra lecito di giustificare perchè la reazione di zeolitizzazione che ha dato origine al tufo verde, abbia avanzato nel senso della formazione di *analcime*, invece che in quella della formazione di *herschelite* (tufo giallo).

Le considerazioni svolte a proposito della genesi del tufo verde flegreo possono ripetersi anche per quella dell'ischitano, appartenente allo stesso periodo di formazione, e nonostante che le condizioni ambientali in cui hanno preso origine i due tufi non debbano esser state del tutto simili, in quanto è da presumere che i fattori fisici che hanno regolato il processo idrotermale che ha portato alla formazione del tufo ischitano, sono stati ancor più severi di quelli che hanno condotto alla formazione del tufo verde flegreo.

Una ipotesi sottomarina, contrasta però — per il tufo ischitano — con la distribuzione assolutamente irregolare delle pomici in seno alla massa [26]).

Una origine sottomarina si accorderebbe più con una uniformità nella distribuzione delle pomici in seno alla massa stessa, uniformità che andrebbe ricercata nel fatto che le pomici, a causa della loro leggerezza, sono portate a venire a galla ed a radunarsi.

Per sostenere l'ipotesi sottomarina anche per il tufo ischitano, dovrebbe ammettersi che dette pomici, data la violenza dell'esplosione, siano state imprigionate e trascinate dal materiale cinereo, al quale erano frammiste, e forzate ad accumularsi caoticamente. A questa ammissione il Rittmann ha sollevato recentemente alcune obiezioni [27]).

Se si ammette, invece, per il tufo ischitano un'origine subaerea [28]), la zeolitizzazione ad analcime dei detriti clastici dai quali esso prende origine, va ricercata nella severità dei fattori fisici che hanno regolato il decorso del detto processo.

Per quanto attiene alla presenza nei tufi in esame della glauconite quale minerale responsabile della caratteristica colorazione verde, se la sua genesi non è ancora chiarita, è però noto che essa si presenta abbondante nei sedimenti marini, ed è ammesso che condizioni favorevoli alla sua formazione trovano la loro sede specifica nell'ambiente marino, caratterizzato da un pH leggermente alcalino [29]), [30]).

---

[26]) Rittmann A. *Origine e differenziazione del magma ischitano.* Schweiz. min. und petr. Mitt., XXVIII, p. 646. Zurich, 1948.

[27]) Rittmann A. L. c. a nota [26]).

[28]) Rittmann A. *Rilevamento geologico della collina dei Camaldoli nei Campi Flegrei.* Boll. Soc. Geolog. Ital., LXIX, fasc. II, pag. 160. Napoli, 1950.

[29]) Galliher E. W. *Glauconite genesis.* Bull. Geol. Soc. Am., 46, n. 9, 1935.

[30]) Carozzi A. *Pétrographie des roches sédimentaires.* Lausanne, 1953.

— Rossetti V. e Sitzia R. L. c. a nota [15]), p. 202.

La recente bibliografia riporta infatti numerosi esempi di rocce tufacee colorate in verde per presenza di glauconite-celadonite: da quelle della Sardegna centro-occidentale, studiate da ROSETTI e SITZIA, a quelle giapponesi, sempre tufacee, studiate da T. SUDO [31]). Concordemente si considera la formazione di glauconite come tipico esempio di almirolisi [32]).

Non è compito di questa nota trattare del detto processo che, a partire dai minerali femici (*), origina la glauconite dei tufi verdi e di spiegare particolareggiatamente le condizioni nelle quali, nell'ambiente marino si è prodotta tale trasformazione, in quanto ciò, si spera, costituirà oggetto di future ricerche.

Si vuol solo far rilevare la correlazione fra l'origine sottomarina del tufo verde flegreo, ipotizzata dal D'ERASMO, nonchè fra l'origine sottomarina del tufo ischitano, che ha goduto di largo favore [33]), e la riscontrata presenza di glauconite.

Ringrazio i Proff. SCHERILLO e D'ERASMO per l'aiuto accordatomi anche in occasione della presente ricerca.

Napoli, Istituto di Chimica industriale dell'Università. Aprile 1959.

RIASSUNTO. — L'autore dà conto dei risultati ottenuti sottoponendo ad una serie di indagini due campioni di tufo verde flegreo provenienti: il primo dall'isola di Ischia (tufo tipico del Monte Epomeo) e l'altro da un pozzo perforato al Rione delle Mofete (Campi Flegrei).

A mezzo dell'indagine roentgenografica è stata posta chiaramente in evidenza la presenza di *analcime* quale costituente della massa di fondo, cementante, di entrambi i tufi verdi in esame, ed è stata fornita l'evidenza sperimentale della presenza di *glauconite* quale minerale responsabile della loro caratteristica colorazione.

A seguito delle indagini complementari che sono state espletate è stato inoltre possibile confermare la natura zeolitica dei tufi verdi e rilevare che fra i due campioni in esame sussiste una pressocchè assoluta identità di costituzione, in accordo con la comune genesi loro attribuita da precedenti studiosi.

I risultati della presente ricerca sono stati successivamente messi a confronto con quelli ottenuti da un precedente studio sul tufo giallo napoletano, nell'intento di porre in risalto le differenze costituzionali e le possibili relazioni che intercorrono fra le due varietà di tufo flegreo: la varietà gialla e quella verde.

---

[31]) SUDO T. *Minerals from Pumiceous Tuff in Japan*. Science - Smithsonian Institution, 113, pp. 266-267. Washington D.C., 1951.

[32]) EITEL W. *The physical chemistry of the silicates*, p. 110. Chicago, 1954.

*) ZAMBONINI (*Mineralogia Vesuviana*, 2ª ediz. 1935, pag. 456) riferisce che la celadonite, notata da Thugutt in una bomba ad analcime del Monte Somma come leggero ricoprimento verde dei cristalli di analcime o sottili straterelli fra i medesimi, rappresenta un prodotto di alterazione dell'augite. Si noti a questo proposito che la celadonite è costantemente accompagnata da zeoliti.

[33]) RITTMANN A. *Geologie der Insel Ischia*. Z. Vulk. Erg., VI. Berlino, 1930.

Infine, in base a risultati di ricerche condotte dall'autore sulla zeolitizzazione di materiali piroclastici, alcalitrachitici, le riscontrate differenze costituzionali sono state giustificate ed attribuite alle diverse condizioni in cui le due varietà di tufo hanno preso origine.

SUMMARY. — An account for the results obtained by submitting to several investigations two samples of green phlegraean tuff coming: the former from Ischia island (typical tuff of Monte Epomeo) and the other one from a boring which has been made at the « Rione delle Mofete » (Phlegraean Fields), has been given by the author.

By means of X-ray investigation the presence of *analcite* in the cementing groundmass of both the green tuffs has been disclosed and experimental evidence of the *glauconite* presence, as the mineral responsible of their characteristic colour, has been given.

Moreover by means of complementary investigations that have been carried out, it has been possible to confirm the zeolitic nature of the phlegraean green tuffs and to ascertain that both the examined samples have essential features in common, according to their origin.

The results of the present investigation have been successively compared to the results obtained by a previous research concerning napolitan yellow tuff, in order to make conspicuous both the constitutional differences between the varieties of tuff (the yellow variety and the green one) and their possible connexions.

After all, on the ground of the results of some investigations that have been carried out by the writer on the zeolitisation of alkali-trachytic clastic materials, the above mentioned constitutional differences between the varieties of tuff have been justified and attributed to the different conditions that have been at the head of their origin.

SPIEGAZIONE DELLE TAV. I, II e III.

Tav. I.

1) Tufo verde del M. Epomeo. *Riproduzione fotografica (1:1,5).*

2) » » » » » . Sezione sottile; luce naturale ingr. × 50. *Frammento di grossa pomice fibrosa, colorata in verde più carico dalla glauconite deposta negli interstizi.*

Tav. II.

Sezioni sottili; ingr. × 50, ridotto a 35.

1) Tufo verde del M. Epomeo. Luce naturale. *Il medesimo campo di cui alla Tav. I, microfoto n. 2).*

2) Tufo verde del M. Epomeo. Luce naturale. *Pomici con glauconite deposta negli interstizi.*

3) Tufo verde del M. Epomeo. Luce naturale. *Pomici fibrose, con cristalli di feldspato.*

4) Tufo verde del M. Epomeo. Nicol +. *Grosso frammento di fenocristallo di sanidino.*

5) Tufo verde del Rione delle Mofete (Campi Flegrei). Luce naturale. *Pomici fibrose, con glauconite che riempie gli interstizi.*

6) Tufo verde del Rione delle Mofete (Campi Flegrei). Luce naturale. *Pomici con glauconite deposta negli interstizi.*

Tav. III.

Diam. camera mm. 114,59. Rad. Cu K.

A) Analcime (Isola dei Ciclopi, Catania).

1) Tufo verde del M. Epomeo (Ischia). « Tout venant ».

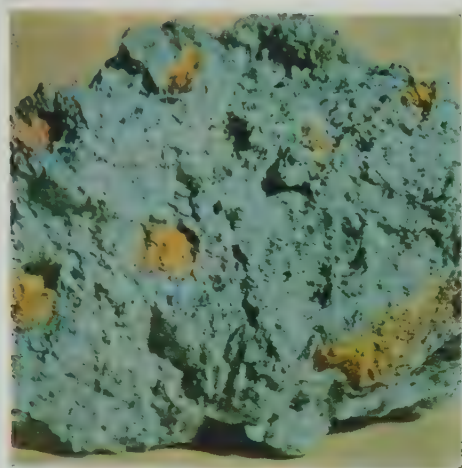
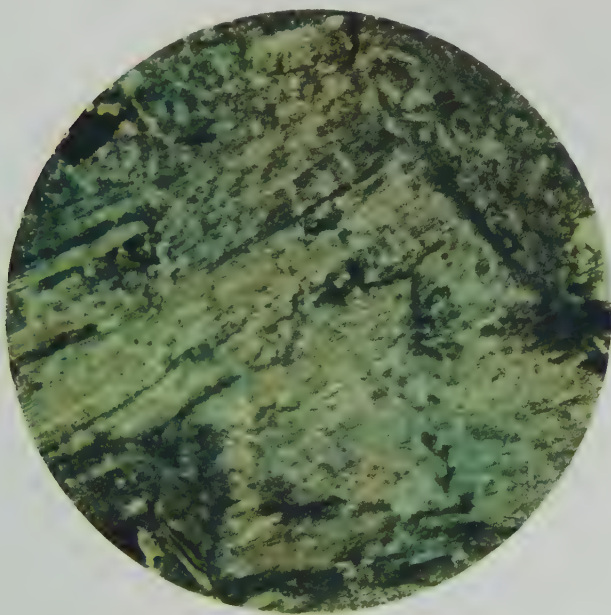
2) Tufo verde del Rione delle Mofete (Campi Flegrei). « Tout venant ».

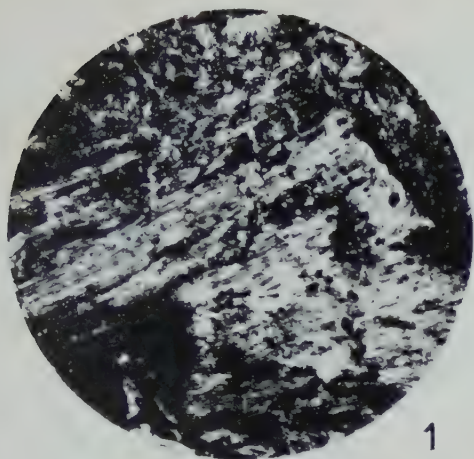
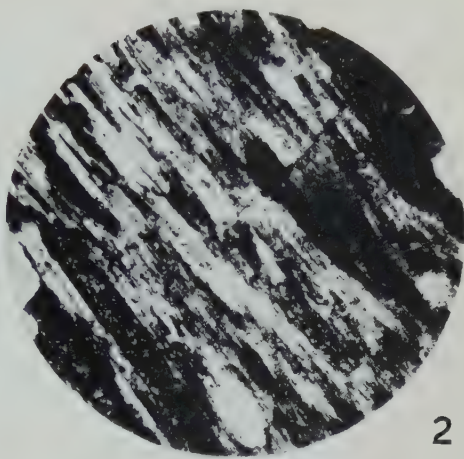
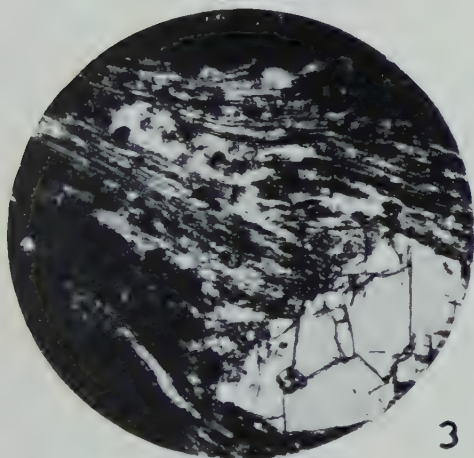
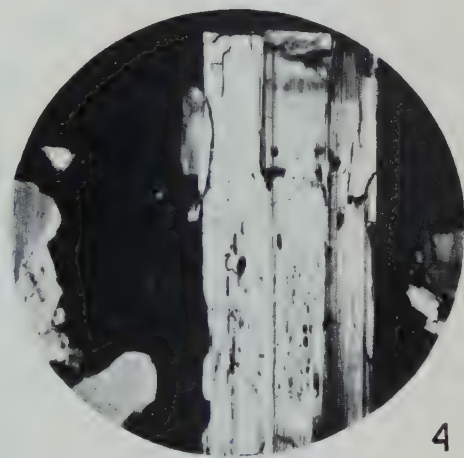
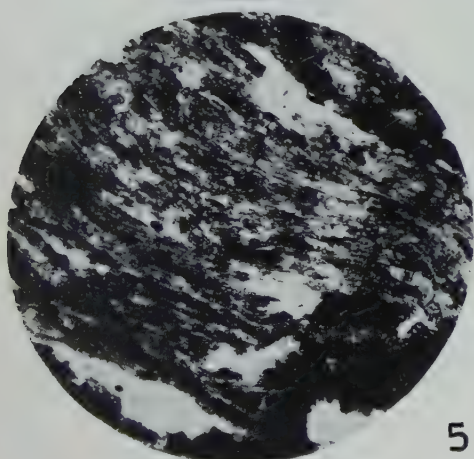
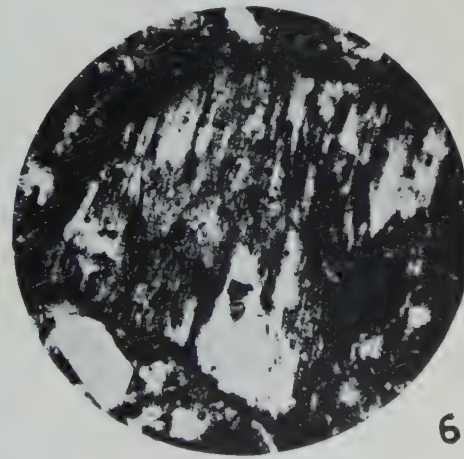
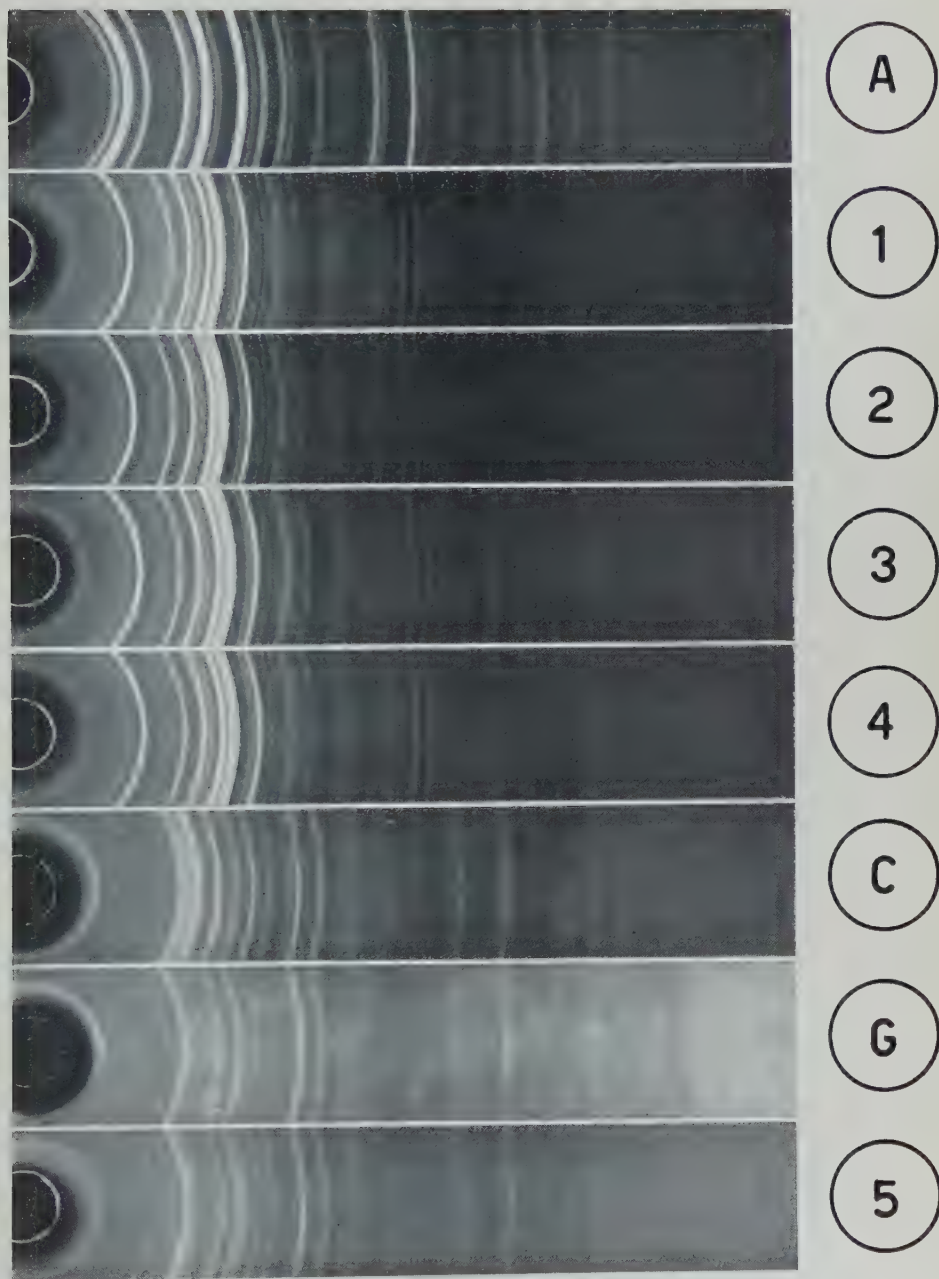
3) Tufo giallo napoletano (Cava Improta, Ponti Rossi, Capodimonte), dopo trattamento idrotermale a $p = \backsim 120$ kg/cm²; $t = \backsim 330$°C, per la durata di 30 ore; liquido di contatto: acqua.

4) Tufo verde del M. Epomeo (Ischia), dopo trattamento idrotermale a $p = \backsim 200$ kg/cm²; $t = \backsim 375$°C; per la durata di 24 ore; liquido di contatto: KOH all'1%.

C) Celadonite (su di un basalto con zeolite, Scozia).

G) Sabbia verde glauconitica (Collez. Mineral. Ist. Geol. Applic. Napoli).

5) Tufo verde del M. Epomeo (Ischia). Materia verde più carico raccolta per separazione meccanica.

1) Tufo verde del M. Epomeo (Ischia). (Riproduzione fotografica 1:1,5). Alcune pomici sono ingiallite; altre, verdi, si confondono con la massa.

2) Il medesimo tufo di cui sopra. Sezione sottile; luce naturale; ingr. × 50. Frammento di grossa pomice fibrosa, colorata in verde più carico dalla glauconite deposta negli interstizi.

Sezioni sottili; ingr. ×50, ridotto a 35.

Diam. camera mm. 114,59. Rad. Cu K.

Un criterio di compattezza per insiemi di applicazioni non continue

Nota di **Giovanni Aquaro**

presentata dal socio corrispondente **Donato Greco**

(Adunanza del dì 2 maggio 1959)

Nella prop. 1 della presente nota vengono indicati alcuni criterii di compattezza, per la topologia della convergenza uniforme, di insiemi di applicazioni (non necessariamente continue) di un insieme E (non necessariamente topologizzato) in uno spazio uniforme e separato E′.

In tale proposizione, l'equivalenza di a) e b), nell'ipotesi che E sia uno spazio topologico ed E′ la retta numerica, è stata già dimostrata da BARTLE in [1] [1]) (teorema 7.4 equivalenza di (1) e (4)) l'equivalenza di a) e c) e di a) e d) sembra nuova.

I mezzi per la dimostrazione della prop. 1 sono stati forniti da alcuni lemmi dei quali viene data dettagliata dimostrazione.

Terminologia e notazioni sono quelli di [2], [3] e [4].

Lemma 1 — *Se* H *è un insieme di applicazioni dell'insieme* E *nello spazio uniforme* E′ *la cui struttura uniforme* U' *è definita dal filtro delle adiacenze* (= « entourages » di [3]) $\mathbf{U}'$, *se, per ogni* $f \in H$, $f \times f$ *denota l'estensione di* f *ad* $E \times E$, *risulta*:

a) — *l'insieme* $\mathbf{B}_H$ *delle parti di* $E \times E$ *della forma* $V = \bigcap_{f \in H} \overset{-1}{\widehat{f \times f}}(V')$, *con* $V' \in \mathbf{U}'$ *è il filtro delle adiacenze di una struttura uniforme* U_H *su* E.

b) — H *è uniformemente equicontinuo* (per U_H ed U').

c) — *ogni struttura uniforme su* E *per la quale* H *sia uniformemente equicontinuo è più fine di* U_H.

Dimostrazione di a). Sia $V \in \mathbf{B}_H$ e $W \in \mathbf{B}_H$ cioè $V = \bigcap_{f \in H} \overset{-1}{\widehat{f \times f}}(V')$ con $V' \in \mathbf{U}'$ e $W = \bigcap_{f \in H} \overset{-1}{\widehat{f \times f}}(W')$ con $W' \in \mathbf{U}$: si ha $V \cap W = \bigcap_{f \in H} \overset{-1}{\widehat{f \times f}}(V' \cap W')$ il che, essendo $V' \cap W' \in \mathbf{U}$, dimostra che è $V \cap W \in \mathbf{B}_H$.

---

1) I numeri indicati in [ ] si riferiscono alla Bibliografia posta alla fine della presente nota.

Sempre se è $V \in \mathbf{B}_H$, cioè $V = \bigcap_{f \varepsilon H} \overset{-1}{\widehat{f \times f}}\ (V')$ con $V' \in \mathbf{U}'$, dette Δ e Δ' le diagonali di $E \times E$ e $E' \times E'$, essendo $f \times f(\Delta) \subset \Delta'$ per ogni $f \in H$, si ha $\Delta \subset \bigcap_{f \varepsilon H} \overset{-1}{\widehat{f \times f}}(\Delta') \subset V$.

Da ciò e da quanto sopra, consegue che $\mathbf{B}_H$ è una base di filtro; inoltre:

(U'_I) — per ogni $V \in \mathbf{B}_H$ è $\Delta \subset V$.

Si ha poi $\overset{-1}{V} = \overset{-1}{\overbrace{\bigcap_{f \varepsilon H} \overset{-1}{\widehat{f \times f}}(V')}} = \bigcap_{f \varepsilon H} \overset{-1}{\widehat{f \times f}}(\overset{-1}{V'})$ il che, essendo $V' \in \mathbf{U}'$, dimostra che:

(U'_{II}) — per ogni $V \in \mathbf{B}_H$ esiste $W \in \mathbf{B}_H$ tale che $W \subset V$.

Sia $W' \in \mathbf{U}'$ con la condizione $W' \circ W' \subset V'$ e sia $W = \bigcap_{f \varepsilon H} \overset{-1}{\widehat{f \times f}}(W')$. Si ha $W \circ W \subset \bigcap_{f \varepsilon H} \overset{-1}{\widehat{f \times f}}\ (W' \circ W') \subset V$ donde:

(U'_{III}) — per ogni $V \in \mathbf{B}_H$ esiste $W \in \mathbf{B}_H$ tale che $W \circ W \subset V$.

In forza della caratterizzazione di [3] (cap. II, § 1, n. 1, pag. 133) $\mathbf{B}_H$ è un sistema fondamentale di adiacenze di una struttura uniforme U_H su E.

Dimostrazione di b). Sia $V' \in \mathbf{U}$ e $V = \bigcap_{f \varepsilon H} \overset{-1}{\widehat{f \times f}}(V')$: risulta $V \in \mathbf{B}_H$ e per ogni $f \in H$ si ha $V \subset \overset{-1}{\widehat{f \times f}}(V')$ e quindi $f \times f(V) \subset V'$: dunque H è uniformemente equicontinuo per U_H ed U.

Dimostrazione di c). Sia U una struttura uniforme su E rispetto alla quale H risulti uniformemente equicontinuo. Sia V_H un'adiacenza di E per U_H: dunque esiste $V' \in \mathbf{U}$ tale che $\bigcap_{f \varepsilon H} \overset{-1}{\widehat{f \times f}}(V') \subset V$. Per ipotesi esiste un'adiacenza V di E per U tale che $f \in H$ implichi $f \times f(V) \subset V'$: consegue $V \subset \bigcap_{f \varepsilon H} \overset{-1}{\widehat{f \times f}}(V') \subset V_H$ è un'adiacenza di E per U ed U_H risulta meno fine di U.

Si noterà che se U' è metrizzabile anche U_H lo è.

Il lemma 1 giustifica la

Def. 1 — *Nell'ipotesi del lemma 1, la struttura uniforme* U_H *di cui in* a) *di tale lemma, dicesi la struttura uniforme definita da* U' *per* H *su* E.

Osservazione. Se H consta di un solo elemento f la U_H di cui sopra non è altro che la struttura uniforme immagine reciproca di U' per f su E (cfr. [3] cap. II, § 1, n. 3) che noi, conformemente alla def. 1, chiameremo la struttura uniforme definita da U' per f su E.

Dovremo utilizzare il

lemma 2 — *Se f è un'applicazione dell'insieme* E *nello spazio uniforme* E' *e se* U_f *e la struttura uniforme definita su* E *per f dalla struttura uni-*

forme U' di E (osservazione alla def. 1), *le seguenti proposizioni sono equivalenti*:

a) — *$f(E)$ è un sottospazio uniforme precompatto di* E′.

b) — *per ogni adiacenza* V′ *di* E′ *esiste un ricovrimento finito* $(A_k)_{1 \leq k \leq n}$ *di* E *tale che da $k = 1,2, \ldots, n$, $x \in A_k$, $y \in A_k$, consegua $(f(x), f(y))$* V′.

c) — *U_k è una struttura uniforme di spazio precompatto.*

Dim. a) *implica* b). Sia vera la a). Dunque $f(E)$ è un sottospazio uniforme precompatto di E′ e quindi, se V′ è un'adiacenza di E′ (per U'), esiste un ricovrimento finito $(A'_k)_{1 \leq k \leq n}$ di $f(E)$ tale che ogni A'_k sia piccolo di ordine V′. Per ogni $k=1,2, \ldots, n$, poniamo $A_k = \overset{-1}{f}(A'_k)$. Ovviamente $(A_k)_{1 \leq k \leq n}$ è un ricovrimento (finito) di E e da $k=1,2, \ldots, n$, $x \in A_k$, $y \in A_k$ consegue $f(x) \in A'_k$, $f(y) \in A'_k$ e quindi, A'_k essendo piccolo di ordine V′, $(f(x), f(y))$ $A'_k \times A'_k \subset V'$ e da ciò la b).

b) *implica* c). Sia vera la b). Se V è un'adiacenza di E per U_f esiste un'adiacenza V′ di E′ (per U') tale che $\overset{-1}{\widehat{f \times f}}(V') \subset V$. Per b) esiste un ricovrimento finito $(A_k)_{1 \leq k \leq n}$ di *E* tale che da $k=1,2, \ldots, n$, $x \in A_k$, $y \in A_k$, consegua $(f(x), f(y)) \in V'$ e quindi $(x, y) \in \overset{-1}{\widehat{f \times f}}(V') \subset V$. Dunque A_k è piccolo di ordine V e da ciò la c).

c) *implica* a). Richiamata la def. 1 e la b) del lemma 1, la f risulta uniformemente continua per U_f ed U' per cui, U_f essendo una struttura uniforme di spazio compatto, $f(E)$ è un sottospazio uniforme precompatto di E′ (cfr. [3] cap. II, § 4, esercizio 8)).

Consegue facilmente un lemma che fino ad ora sembra non sia stato osservato:

Lemma 3 — *Se $F(E,E')$ è l'insieme delle applicazioni dell'insieme* E *nello spazio uniforme* E′, *l'insieme $K(E,E')$ degli $f \in F(E,E')$ tali che $f(E)$ sia un sottospazio uniforme precompatto di* E′, *è chiuso per la topologia della convergenza uniforme su* E.

Dim. Supponiamo che $g \in F(E,E')$ sia aderente a $K(E,E')$ per la topologia della convergenza uniforme su E e V′ sia un'adiacenza di E′. Assumiamo un' adiacenza simmetrica W′ di E′ tale che $W' \circ W' \circ W' \subset V'$. Esiste un $f \in K(E,E')$ tale che da $x \in E$ consegua $(f(x), g(x)) \in W'$. Poichè il sottospazio uniforme $f(E)$ è precompatto per il lemma 2 (a) equivale b)), esiste un ricovrimento finito $(A_k)_{1 \leq k \leq n}$ di E tale che da $k=1,2, \ldots, n$, $x \in A_k$, $y \in A_k$ consegua $(f(x), f(y)) \in W'$: per gli stessi k, x, y, poichè W′ è simmetrica, si ha $(g(x), f(x)) \in W'$ e $(f(y), g(y)) \in W'$ donde si conclude $(g(x), g(y)) \in W' \circ W' \circ W' \subset V'$. Per l'equivalenza di a) e b) nel lemma 2, $g(E)$ è un sottospazio uniforme precompatto di E e quindi $g \in K(E,E')$, c.d.d.

Il seguente lemma è già noto e per completezza ne indichiamo una possibile dimostrazione.

lemma 4 — *Se* H *è un insieme uniformemente equicontinuo di applicazioni dello spazio uniforme* E *nello spazio uniforme* E′, *l'aderenza* $\overline{H}$ *di* H *nell'insieme* $F(E,E')$ *delle applicazioni di* E *in* E′, *munito della topologia della convergenza semplice, è uniformemente equicontinuo.*

Dim. Sia V′ un'adiacenza di E′ e sia W′ un'adiacenza simmetrica di E′ tale che $W' \circ W' \circ W' \subset V'$. Poichè H è uniformemente equicontinuo esiste un'adiacenza V di E tale che per ogni $g \in H$ sia $g \times g(V) \subset V'$. Sia $f \in \overline{H}$: per ogni $(x, y) \in V$ esiste $g \in H$ tale che $(f(x), g(x)) \in W'$ e $(f(y), g(y)) \in W'$, donde, essendo $(g(x), g(y)) \in W'$ e W′ essendo simmetrica, si deduce $(f(x), f(y)) \in W' \circ W' \circ W' \subset V'$. Dunque per ogni adiacenza V′ di E′ esiste un'adiacenza V di E tale che da $f \in \overline{H}$ consegua $f \times f(V) \subset V'$ e da ciò la tesi.

lemma 5 — *L'insieme* $UC(E,E')$ *delle applicazioni uniformemente continue dello spazio uniforme* E *nello spazio uniforme* E′ *è chiuso nell'insieme* $F(E,E')$ *delle applicazioni di* E, *in* E′ *munito della topologia della convergenza uniforme su* E.

Dim. Supponiamo che sia $f \in F(E,E')$ e che f sia aderente a $UC(E,E')$ per la topologia della convergenza uniforme su E. Assunta un'adiacenza V′ di E′ sia W′ un'adiacenza simmetrica di E′ tale che $W' \circ W' \circ W' \subset V'$. Esiste $g \in UC(E,E')$ tale che da $x \in E$ consegua $(f(x), g(x)) \in W'$ Poichè g è uniformemente continua esiste un'adiacenza V di E tale che $g \times g(V) \subset W'$. Sia $(x, y) \in V$: poichè W′ è simmetrica risulta $(f(x), g(y)) \in W'$ e $(g(y), f(x)) \in W'$ e ciò, essendo $(g(x), g(y)) \in W'$, implica $(f(x), f(y)) \in W' \circ W' \circ W' \subset V'$.

I seguenti lemmi 6 e 7, in forza della prop. 20 di [4] (cap. X, § 3), contengono rispettivamente la prop. 14 ed il suo corollario di [4] (loc. cit.).

lemma 6 — *Se* H *è un insieme uniformemente equicontinuo di applicazioni dello spazio uniforme e precompatto* E *nello spazio uniforme* E′, *su* H *le strutture uniformi* U_s *della convergenza semplice ed* U_u *della convergenza uniforme sono identiche.*

Dim. Poichè U_s è mezzo fine di U_u, basta dimostrare che, reciprocamente, U_u è meno fine di U_s.

Sia V′ un'adiacenza di E′ e W′ sia un'adiacenza simmetrica di E′ tale che $W' \circ W' \circ W' \subset V'$.

Poichè H è uniformemente equicontinuo esiste un'adiacenza V di E tale che $f \in H$ implichi $f \times f(V) \subset W'$. Poichè E è precompatto esiste un ricovrimento finito $(A_k)_{1 \leq k \leq n}$ di E formato da insiemi piccoli di ordine V. Da $k=1, 2, \ldots, n$, $x \in A_k$, $y \in A_k$, $f \in H$ consegue $(x, y) \in A_k \times A_k \subset V$ e quindi $(f(x), \in f(y)) \in V'$

Per ogni $k=1,2, \ldots, n$ assumiamo $x_k \in A_k$.

Supponiamo $(f, g) \in H \times H$ e, per ogni $k=1,2, \ldots, n$, sia $(f(x_k), g(x_k)) \in W'$. Sia $x \in E$ e $k=1,2, \ldots, n$ tale che $x \in A_k$. Si ha $(f(x), f(x_k)) \in W'$, $(g(x), g(x_k)) \in W'$ oltre a $(f(x_k), g(x_k)) \in W'$. Da ciò, poichè W′ è simmetrica, consegue $(f(x), g(x)) \in W' \circ W' \circ W' \subset V'$, donde la tesi.

Lemma 7 — *Supponiamo che F(E,E′) e UC(E,E′) siano gli insiemi di tutte le applicazioni e, rispettivamente, delle applicazioni uniformemente continue dello spazio uniforme precompatto* E *nello spazio uniforme* E′: *per ogni insieme* H *uniformemente equicontinuo di applicazioni di* E *in* E′, *l'aderenza di* H *in UC(E,E′), munito della topologia della convergenza uniforme, è identica all'aderenza di* H *in F(E,E′) munito della topologia della convergenza semplice.*

Dim. A causa del lemma 6, dette $\tilde{\mathrm{H}}^{(UC)}$ ed $\tilde{\mathrm{H}}$ le aderenze di H in $UC(\mathrm{E,E'})$ e $F(\mathrm{E,E'})$ muniti della topologia della convergenza uniforme, sia ha $\tilde{\mathrm{H}}^{(UC)}=\tilde{\mathrm{H}}$. Da ciò, in primo luogo, tenuto conto del fatto che la topologia della convergenza semplice è meno fine della topologia della convergenza uniforme, consegue $\tilde{\mathrm{H}}^{(UC)} \subset \overline{\mathrm{H}}$ dove $\overline{\mathrm{H}}$ è l'adenza di H in $F(\mathrm{E,E'})$ per la topologia della convergenza semplice. In secondo luogo se $\tilde{\mathrm{H}}^{(\overline{H})}$ e $\overline{\mathrm{H}}^{(\overline{H})}$ sono le aderenze di H in H munito della topologia della convergenza uniforme e, rispettivamente, della convergenza semplice, a causa del lemma 6, si ha $\overline{\mathrm{H}} = \overline{\mathrm{H}}^{(\overline{H})} = \tilde{\mathrm{H}}^{(\overline{H})} = \tilde{\mathrm{H}} \cap \overline{\mathrm{H}} = \tilde{\mathrm{H}}^{(UC)} \cap \overline{\mathrm{H}} = \tilde{\mathrm{H}}^{(UC)}$ c. d. d.

Siamo ormai in grado di stabilire il preannunciato criterio di compattezza.

Prop. 1 — *Supponiamo che F(E,E′) sia l'insieme delle applicazioni dell'insieme* E *nello spazio uniforme e separato* E′ *e denotiamo con K(E,E′) l'insieme delle* $f \in F(\mathrm{E,E'})$ *tali che f(E) sia un sottospazio uniforme precompatto di* E′: *se* H *è una parte di F(E,E′) ed* U_{H} *è la struttura uniforme definita su* E *per* H *dalla struttura uniforme U′ di* E′ *(cfr. def. 1), allora le seguenti proposizioni sono equivalenti:*

a) — H *è una parte relativamente compatta di K(E,E′) munito della topologia della convergenza uniforme su* E.

b) — H *è puntualmente relativamente compatto e per ogni adiacenza* V′ *di di* E′ *esiste un ricovrimento finito* $(A_k)_{1 \leq k \leq n}$ *di* E *tale che per ogni* $k=1, 2, \ldots, n$, $x \in A_k$, $y \in A_k$, $f \in H$ *sia* $(f(x), f(g)) \in V'$.

c) — H *è puntualmente relativamente compatto ed* U_{H} *è una struttura uniforme di spazio precompatto.*

d) — H *è puntualmente relativamente compatto ed esiste una struttura uniforme di spazio precompatto U su* E *tale che* H *sia uniformemente equicontinuo per* U_{H} e U'.

Dim. a) *implica* b). Sia vera la a). Che H sia puntualmente relativamente compatto si dimostra con ben nota argomentazione.

Poichè H è relativamente compatto in $K(E,E')$ munito della topologia della convergenza uniforme su E, in forza del lemma 3 esso è relativamente compatto e quindi è precompatto in $F(E,E')$ munito della struttura uniforme della convergenza uniforme. (cfr. [3] cap. II, § 1, n. 2, osservazione alla def. 2).

In conseguenza, se V′ è un'adiacenza di E′ e se W′ è un'adiacenza simmetrica di E tale che $W' \circ W' \circ W' \subset V'$, esiste un ricovrimento finito $(H_i)_{1 \leq i \leq p}$ di H tale che da $x \in E$, $i = 1,2, \ldots, p$, $f' \in H_i$, $f'' \in H_i$ consegua $(f'(x), f''(x)) \in W'$.

Per ogni $i = 1,2, \ldots, p$ assumiamo una $f_i \in H_i$. Per il lemma 2, a) equivale b), per ogni $i = 1,2, \ldots, p$ esiste un ricovrimento finito $(A_{ij_i})_{1 \leq j_i \leq q_i}$ di E tale che, per ogni $j_i = 1,2, \ldots q_i$, da $x \in A_{ij_i}$ e $y \in A_{ij_i}$ consegua $(f_i(x), f_i(y)) \in W'$. La famiglia finita:

$$(1) \qquad (A_{1j_1} \cap A_{2j_2} \cap \ldots \cap A_{pj_p})_{1 \leq j_1 \leq q_1, 1 \leq j_2 \leq q_2, \ldots, 1 \leq j_p \leq q_p},$$

è un ricovrimento (finito) di E e di essa numeriamo l'insieme degli elementi secondo una famiglia finita semplice $(A_k)_{1 \leq k \leq n}$: questa è un raffinamento dalla (1).

Sia $f \in H$. Esiste un $i = 1,2, \ldots, p$ tale che $f \in H_i$. Sia $k = 1,2, \ldots, n$. Poichè $(A_k)_{1 \leq k \leq n}$ è un raffinamento della (1) esiste un $j_i = 1,2, \ldots, q_i$ tale che sia $A_k \subset A_{ij_1}$; per ogni $x \in A_k$ e $y \in A_k$, si ha $(f_i(x), (f_i(y)) \in W'$. Inoltre, essendo $f \in H$ e $f_i \in H_i$, si ha $(f(x), f_i(x)) \in W'$, $(f(y), f_i(y)) \in W'$. Richiamata la simmetria di W′ si conclude che $(f(x), f(y)) \in W'$ cioè b).

b) *implica* c). Sia vera la b). Sia V un'adiacenza di E per U_H. Esiste dunque un'adiacenza V′ di E′ tale che $\bigcap_{f \in H} \overset{-1}{\widehat{f \times f}}(V') \subset V$. Per b) esiste un ricovrimento finito $(A_k)_{1 \leq k \leq n}$ di E tale che da $k = 1,2, \ldots, n$ $x \in A_k$, $y \in A_k$, $f \in H$ consegua $(f(x), f(y)) \in V'$ e quindi $(x, y) \in \overset{-1}{\widehat{f \times f}}(V')$ e poi $(x, y) \in \bigcap_{f \in H} \overset{-1}{\widehat{f \times f}}(V') \subset V$. Dunque A_k è piccolo di ordine V cioè c).

c) *implica* d). È ovvia.

d) *implica* a). Supponiamo vera la d) e che U sia una struttura uniforme di spazio precompatto su E tale che H sia uniformemente continuo per U ed U'.

Verifichiamo, in primo luogo, che è $H \subset K(E,E')$. A tal fine sia $f \in H$ e sia U_f la struttura uniforme definita da U per f su E (cfr. osservazione alla def. 1): in forza della def. 1 e della c) del lemma 1, essendo f equicontinua rispetto ad U, U_p è meno fine di U e quindi è una struttura uniforme di spazio precompatto per cui, in forza del lemma 2, a) equivale b), $f(E)$ è precompatto cioè $f \in K(E,E')$.

Ciò premesso, in forza del lemma 7, l'aderenza H di H in $F(\mathrm{E},\mathrm{E}')$ munito della topologia della convergenza semplice è identica all'aderenza di H nell'insieme $UC(\mathrm{E},\mathrm{E}')$ delle applicazioni uniformemente continue di E in E' munito della topologia della convergenza uniforme. Inoltre, poichè per il lemma 4, $\overline{\mathrm{H}}$ è uniformemente equicontinuo, per il lemma 6 su H la topologia della convergenza uniforme e quella della convergenza semplice sono identiche.

Poichè, per ogni $x \in \mathrm{E}$, $\mathrm{H}(x)$ è compatto in E', a causa del teorema di Tychonoff, $\prod_{x\varepsilon \mathrm{E}} \mathrm{H}(x)$ è un sottospazio compatto di $(\mathrm{E}')^{\mathrm{E}}$ con la topologia prodotto o, che è lo stesso, in $F(\mathrm{E},\mathrm{E}')$ munito della topologia della convergenza semplice: essendo $\mathrm{H} \subset \prod_{x\varepsilon \mathrm{E}} \mathrm{H}(x) \subset \prod_{x\varepsilon \mathrm{E}} \mathrm{H}(x)$, si deduce che H è compatto in $F(\mathrm{E},\mathrm{E}')$ munito della topologia della convergenza semplice e quindi, per quanto sopra, in $UC(\mathrm{E},\mathrm{E}')$ munito della topologia della convergenza uniforme. Ma allora, per il lemma 5, H è compatto in $F(\mathrm{E},\mathrm{E}')$ munito della topologia della convergenza uniforme e quindi, per il lemma 3, H è relativametne compatto in $K(\mathrm{E},\mathrm{E}')$ munito della stessa topologia. Dunque la a). Come è ovvio, se E è uno spazio compatto uniformizzabile, supposto che H, oltre che puntualmente relativamente compatto, sia equicontinuo in E, detta U l'unica struttura uniforme su E compatibile con la topologia di E, in forza della prop. 20 di [4] cap. X, § 3, n. 8, H è uniformemente equicontinuo in E. Dunque la d) della prop. 1 è vera ed H è relativamente compatto in $K(\mathrm{E},\mathrm{E}')$ e quindi in $F(\mathrm{E},\mathrm{E}')$ muniti della topologia della convergenza uniforme. Ma a causa del teor. di Cantor [3] cap. II, § 4, n. 1 teor. 1), risulta $\mathrm{H} \subset UC(\mathrm{E},\mathrm{E}')$ e per il lemma 5, l'aderenza di $F(\mathrm{E},\mathrm{E}')$ per la topologia della convergenza uniforme è contenuta in $UC(\mathrm{E},\mathrm{E}')$. Dunque la prop. 1 implica la sufficienza del teorema di Ascoli-Arzelà negli spazii compatti uniformizzabili.

Riassunto. — Si indicano alcuni criterii di compattezza per la struttura uniforme della convergenza uniforme per insiemi di applicazioni (non necessariamente continue) di un insieme (non necessariamente topologizzato) in uno spazio uniforme di Hausdorff: il teorema di Ascoli-Arzelà ed un criterio di Bartle possono esserne facilmente dedotti.

Summary. — Main purpose of this note is to establish some compactanes criteria for the uniform structure of the uniform convergence for sets of (non-necessarily continuous) maps of a given (non-necessarily topologized) set in a Hausdorff uniform space: Ascoli-Arzelà theorem and a criterion by R. C. Bartle may be easily derived.

BIBLIOGRAFIA

[1] Bartle R. G. *On compactness in functional analysis.* Trans. Amer. Math. Society, **79** (1955), pp. 35-37.

[2] Bourbaki N. *Théorie des ensembles.* Actual. Scient. et Industr., n. 1212. Paris, Hermann (1954).

[3] Bourbaki N. *Topologie générale.* Actual. Scient. et Industr., n. 858-1142. Paris, Hermann (1951).

[4] Bourbaki N. *Topologie générale.* Actual. Scient. et Industr., n. 1084. Paris, Hermann (1949).

Crioscopia di sistemi binari.

Nota III. - Sistema fenilacetilene-benzene

Nota di **Liliana Jannelli** *e di* **Vincenzo Vitagliano**
presentata dal socio corrisp. **Ugo Beretta**

(Adunanza del dì 6 giugno 1959)

In una nota precedente [1] è stato descritto il metodo sperimentale da noi adottato per determinare con precisione le temperature di equilibrio solido-liquido nei sistemi binari, anche in quei casi in cui l'estensione dell'intervallo di composizione, sottoposto ad esperienza, comporta abbassamenti crioscopici che raggiungono parecchie decine di gradi.

Si è potuto così indagare sul comportamento crioscopico del sistema fenilacetilene-benzene, relativamente al quale non si ritrovano dati del genere nella letteratura.

Prodotti e metodi di esperienza.

Il benzene, purificato per cristallizzazioni successive e distillato su sodio metallico, aveva un punto di fusione di 5,380°C.

Il fenilacetilene puro fornito dalla Fluka A.G. era sottoposto a ripetute distillazioni sotto vuoto. Il liquido incoloro così ottenuto cristallizzava a —44,40°C in buon accordo con l'unico dato fornito dalla letteratura [2] (—44,8).

Le soluzioni, il cui peso totale si aggirava sui 600 grammi, venivano preparate per pesata del solvente e del soluto e le pesate ridotte al vuoto. La tecnica e le apparecchiature usate per determinare le temperature di equilibrio sono state descritte nel lavoro citato.

Per la misura delle temperature (fino a circa —40°C) è stata usata una serie di termometri a liquido con scala centesimale, tarati per confronto con un termometro a resistenza di platino Leeds e Northrup 8160, munito di certificato di taratura del N.B.S.; per le temperature più basse si è adoperato un termometro a resistenza di platino, tarato in modo analogo. Le misure di resistenza sono state eseguite a mezzo di un ponte di Mueller G-2 della Leeds e Northrup. Il complesso termometro-ponte permetteva di garantire 0,001°C.

Risultati sperimentali.

Nella tabella I sono riportati i risultati delle misure di temperature di gelo relative alle varie soluzioni sottoposte ad esperienza. Esse coprono tutto

TABELLA I

N_2	t.f.	N_2	t.f.
0,00000	+ 5,380	0,1859	— 7,753
0,00259	+ 5,210	0,2050	— 9,260
0,00419	+ 5,104	0,2247	— 10,785
0,00424	+ 5,101	0,2843	— 15,590
0,00903	+ 4,789	0,3162	— 17,980
0,01042	+ 4,695	0,3506	— 21,183
0,01614	+ 4,312	0,4067	— 26,750
0,01816	+ 4,190	0,4329	— 29,308
0,02028	+ 4,048	0,4808	— 34,335
0,02306	+ 3,865	0,5000	— 36,420
0,0374	+ 2,917	0,5227	— 38,888
0,0397	+ 2,761	0,5495	— 40,557
0,0570	+ 1,585	0,5969	— 41,187
0,0597	+ 1,387	0,6563	— 42,585
0,0659	+ 0,989	0,7067	— 44,398
0,0879	— 0,583	0,7963	— 49,582
0,0930	— 0,880	0,8250	— 52,475
0,1127	— 2,326	0,8612	— 50,850
0,1151	— 2,473	0,8955	— 49,105
0,1355	— 4,019	0,9469	— 46,736
		1,0000	— 44,40

il campo di composizioni compreso fra le due sostanze pure. Sulla scorta dei dati sperimentali è stato tracciato il diagramma di stato in fig. 1, che è risultato tipico di due sostanze completamente miscibili allo stato liquido, che formano un composto di addizione a fusione incongruente. Il punto di incipiente solidificazione del benzene decresce infatti con regolarità al crescere della frazione molare del fenilacetilene fino a raggiungere la temperatura di —40,44°C alla quale il composto di addizione diventa stabile. A partire da questa temperatura e dal valore della frazione molare ($N_2 = 0,5381$) della soluzione in equilibrio con la fase solida, si ha la curva di deposizione del composto la quale termina alla temperatura eutettica ($T_E = —52,58$) in corrispondenza della composizione eutettica ($N_E = 0,827$).

L'altra parte del diagramma si riferisce alle temperature di equilibrio tra le soluzioni nelle quali il fenilacetilene funziona da solvente ed il fenilacetilene solido.

Il diagramma di stato sembra suggerire che il composto a fusione incongruente che si forma a partire dalle due sostanze, contenga i costituenti in eguali proporzioni. La curva di riscaldamento di una miscela equimolecolare delle due sostanze, previamente raffreddata al di sotto della temperatura eutettica ha l'andamento riportato in fig. 2. Dopo un primo tratto ascendente essa si mantiene orizzontale lungo il tratto AB in corrispondenza della

temperatura alla quale il composto fonde decomponendosi; il tratto successivo BC rappresenta le temperature crescenti di equilibrio tra il solido, costituito da benzene puro, e soluzioni sempre più diluite di fenilacetilene in benzene; la composizione del liquido in equilibrio in corrispondenza del punto C raggiunge il valore di 0,5 N_2.

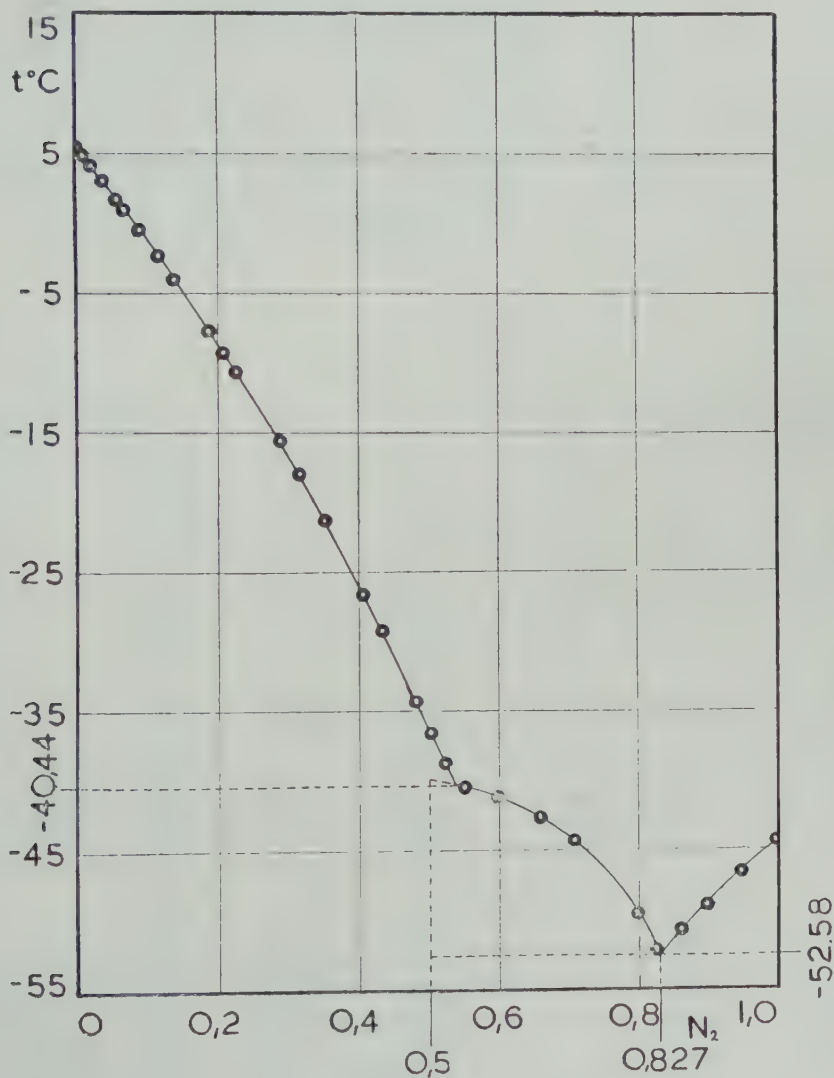



Fig. 1.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI SPERIMENTALI.

A partire dagli abbassamenti crioscopici relativi alle soluzioni che lasciano depositare per raffreddamento benzene puro, si può calcolare, come

è stato descritto in una nota precedente [3], il coefficiente di attività del soluto in corrispondenza delle singole molalità con la formula:

$$\log \gamma_2 = -0{,}4343\, j - 0{,}4343 \int_0^m \frac{j}{m}\, dm + 0{,}00051152 \int_0^m \frac{\vartheta}{m}\, d\vartheta + $$
$$+ 0{,}00000257 \int_0^m \frac{\vartheta^2}{m}\, d\vartheta.$$

Per eseguire il calcolo corretto degli integrali $\int_0^m \frac{j}{m}\, dm$ e $\int_0^m \frac{\vartheta}{m}\, d\vartheta$ in corrispondenza delle molalità più basse si è tenuto conto del fatto che gli

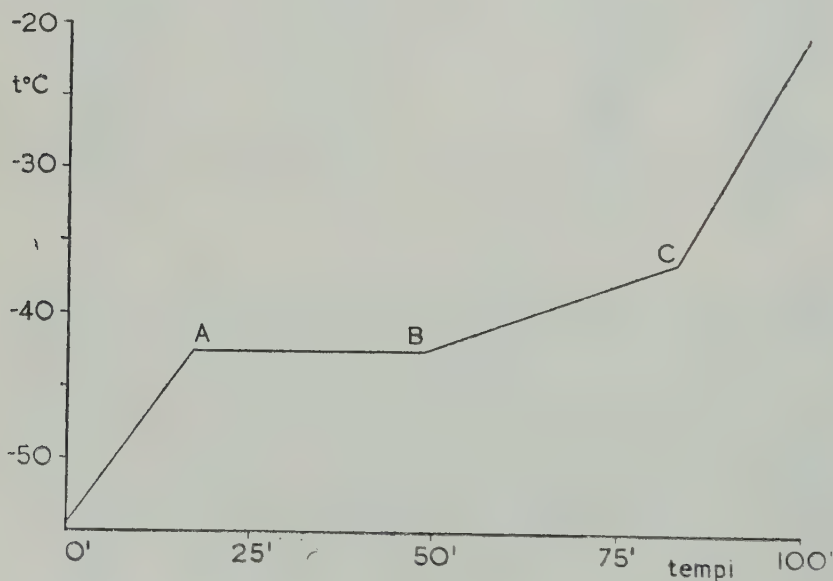



Fig. 2.

abbassamenti molari (ϑ/m) fino ad una molalità di 1,6654 si lasciano rappresentare bene da un'equazione lineare $\vartheta/m = 5{,}122 - 0{,}250\ m$ [3]. Questa equazione è stata ricavata dai dati sperimentali con il metodo dei minimi quadrati, ponendo quale valore dell'ordinata all'origine quello dell'abbassamento molare teorico ($\lambda = 5{,}122$); il coefficiente angolare, ricavato in queste condizioni, concorda molto bene con quello 0,261 previsto dalla teoria [4] per le soluzioni benzeniche a comportamento ideale.

Il rapporto $\frac{0{,}250}{5{,}122} = 0{,}0488 = (j/m)_{m=0}$ permette di estrapolare con sicu-

rezza in corrispondenza della diluizione infinita la curva rappresentativa di j/m in funzione di m [5].

Si è quindi eseguito graficamente il calcolo dei vari integrali che figurano nella (1). Il risultato di questi calcoli per tutte le soluzioni comprese fra il benzene puro e la composizione della soluzione, che gela alla temperatura alla quale il composto diventa stabile, figura nella tabella II. In essa sono riportati, ordinatamente, nella prima colonna, i valori delle frazioni molari, nella seconda i corrispondenti valori della molalità e nella terza gli abbassamenti crioscopici ϑ; gli abbassamenti molari sperimentali e quelli calcolati con la (2) sono messi a confronto nella quarta e nella quinta colonna.

Nella penultima colonna figurano i coefficienti di attività γ_2 riferiti alla

TABELLA II

N_2	m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$ oss	$\frac{\vartheta}{m}$ cal	γ_2	γ_N
0	0	0	—	5,122	1,000	1,000
0,002594	0,03330	0,170	5,105	5,114	0,998	1,000
0,004194	0,05456	0,276	5,119	5,108	0,996	1,001
0,004244	0,05392	0,279	5,113	5,108	0,996	1,001
0,009031	0,1167	0,591	5,066	5,093	0,992	1,001
0,01042	0,1349	0,685	5,079	5,088	0,991	1,001
0,01614	0,2100	1,068	5,085	5,070	0,986	1,002
0,01816	0,2368	1,190	5,026	5,063	0,984	1,002
0,02028	0,2651	1,332	5,025	5,056	0,982	1,003
0,02306	0,3022	1,515	5,013	5,046	0,980	1,003
0,03742	0,4977	2,463	4,949	4,998	0,967	1,004
0,03967	0,5289	2,619	4,952	4,990	0,965	1,005
0,05698	0,7735	3,795	4,906	4,929	0,949	1,006
0,05966	0,8122	3,993	4,916	4,919	0,946	1,006
0,06590	0,9032	4,391	4,861	4,896	0,940	1,006
0,08788	1,2335	5,963	4,834	4,814	0,918	1,007
0,09299	1,3126	6,260	4,769	4,793	0,913	1,007
0,1127	1,6266	7,706	4,738	4,715	0,897	1,010
0,1151	1,6654	7,853	4,715	4,706	0,894	1,011
0,1355	2,0069	9,399	4,683	—	0,879	1,017
0,1859	2,9242	13,133	4,491	—	0,835	1,026
0,2050	3,3021	14,640	4,434	—	0,819	1,030
0,2247	3,7101	16,165	4,357	—	0,801	1,033
0,2843	5,0846	20,970	4,124	—	0,745	1,040
0,3162	5,9205	23,360	3,946	—	0,716	1,046
0,3506	6,9125	26,563	3,843	—	0,684	1,053
0,4067	8,7750	32,130	3,662	—	0,633	1,067
0,4329	9,7738	34,688	3,549	—	0,608	1,072
0,4808	11,8545	39,715	3,350	—	0,563	1,084
0,5000	12,8026	41,800	3,265	—	0,544	1,088
0,5227	14,0230	44,268	3,157	—	0,520	1,090

molalità e nell'ultima i coefficienti razionali di attività γ_N; essi non si discostano sensibilmente dalla unità in tutto l'intervallo di composizioni considerate, dimostrando così che il sistema fenilacetilene-benzene ha comportamento regolare.

RIASSUNTO. — Si riportano i risultati di misure accurate di punto di gelo condotte sul sistema fenilacetilene-benzene nell'intervallo di composizione $0 \leqslant N_2 \leqslant 1$, in base alle quali si è costruito il diagramma di stato.

Esso rivela la formazione di un composto a fusione incongruente tra fenilacetilene e benzene nel rapporto di combinazione 1:1 e permette di individuare composizione e temperatura eutettica.

Relativamente alle soluzioni di fenilacetilene in benzene a partire dai dati crioscopici si calcolano i coefficienti di attività del soluto; il loro valore fino ad una frazione molare pari a 0,538, corrispondente alla soluzione che gela alla temperatura alla quale il composto di addizione diventa stabile, non si discosta sensibilmente dal valore unitario, mettendo in evidenza il comportamento regolare del sistema.

SUMMARY. — Accurate freezing point measurements have been reported for the system phenylacetilene-benzene, mole fraction being varied in the range $0 \leqslant N_2 \leqslant 1$.

Using these data the phase diagram has been drawn. It shows the existence of a compound between benzene and phenylacetilene (1:1 molecular ratio) having an incongruent melting point.

For the solutions of phenylacetilene in benzene, activity coefficients have been calculated, using crioscopic data, up to a mole fraction of 0,538 corresponding to the temperature at which the compound becomes stable.

Activity coefficients do not depart appreciably from unity, showing the regular behaviour of the system.

BIBLIOGRAFIA

[1] L. JANNELLI e P. GIORDANO ORSINI. Gazz. Chim. It., 89 (1959).
[2] R. H. SMITH and D. H. ANDREWS. J. Am. Chem. Soc., **53**, 3644 (1931).
[3] Loc. cit. in [1].
[4] C. R. BURY and H. O. JENKINS. *J.* Chem. Soc., 688 (1934).
[5] Gazz. Chim. It., 87, 159 (1957).

La trave continua a vincoli elastici.

Nota del prof. ing. **Aldo Raithel**, *presentata dal socio ord.* **Vincenzo Franciosi**

(Adunanza del dì 6 giugno 1959)

Premessa. — I metodi usuali di calcolo delle travi continue su appoggi elastici pur differenziandosi nelle loro premesse, scelta delle incognite iperstatiche [1]), conducono in ogni caso alla determinazione delle incognite stesse mediante un sistema di equazioni di laboriosa scrittura e soluzione. Al fine di superare questa difficoltà operativa sono stati esposti procedimenti di calcolo numerico che permettono di raggiungere la soluzione mediante approssimazioni successive ma la cui pratica applicazione richiede d'altra parte un notevole lavoro preparatorio o l'esecuzione di numerosi cicli di iterazione.

Esposizione del metodo. — Il metodo che si propone pur appartenendo a quest'ultimo tipo di procedimento è caratterizzato da una notevole semplicità di impostazione e, in ogni caso, da una buona convergenza così da ritenersi che possa costituire, allo stato attuale, un idoneo mezzo di studio per la trave continua su appoggi elastici.

Da un punto di vista concettuale esso può considerarsi una soluzione su schema del sistema di equazioni derivanti dall'applicazione dell'equazione dei cinque momenti e pertanto comporta la scelta dello stesso sistema principale cui si perviene in questo ultimo caso mediante l'introduzione di cerniere sugli appoggi intermedi ed in corrispondenza di eventuali incastri di estremità.

Si inizia pertanto il procedimento calcolando le incongruenze angolari $\Delta\varphi_i^{(0)}$ provocate dall'azione dei carichi sul sistema principale che dette $R_i^{(0)}$ le reazioni degli appoggi e caratterizzata la loro elasticità mediante la legge $\delta_i = K_i\, R_i$ possono scriversi (v. fig. 1):

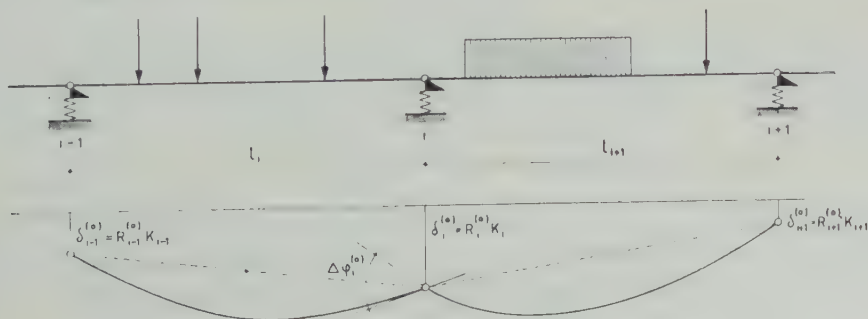



Fig. 1.

---

[1]) Reazioni di appoggio nel metodo di Müller e Breslau e momenti sugli appoggi nella equazione dei cinque momenti.

$$\Delta\varphi_i^{(0)} = \varphi_i^{(0)\,i} + \varphi_i^{(0)\,i+1} + \frac{1}{l_i}\left(R_{i-1}^{(0)}\,K_{i-1} - R_i^{(0)}\,K_i\right)$$

$$(1) \qquad - \frac{1}{l_{i+1}}\left(R_i^{(0)}\,K_i - R_{i+1}^{(0)}\,K_{i+1}\right)$$

ove si siano indicate con $\varphi_i^{(0)i}$ e $\varphi_i^{(0)i+1}$ rispettivamente le rotazioni sull'appoggio i provocate dai carichi agenti sulle campate i ed $i+1$ (ad appoggi fissi) e si assumano positive le $\Delta\varphi_i^{(0)}$ corrispondenti a rotazioni *orarie* della sezione a destra della cerniera rispetto a quella di sinistra.

Si completa quindi il lavoro preparatorio determinando le incongruenze angolari indotte nel generico nodo j ($j = i-2, i-1, i, i+1, i+2$) da due coppie unitarie (positive nel verso di fig. 2) applicate al nodo i ($i=0,1,2\ldots n$). Si ottengono così, con riferimento alla fig. 2, i seguenti valori di $\Delta\varphi_j^{(i)}$:

$$\Delta\varphi_{i-2}^{(i)} = \frac{K_{i-1}}{l_i\,l_{i-1}}$$

$$\Delta\varphi_{i-1}^{(i)} = -\frac{K_{i-1}}{l_i\,l_{i-1}}\;\frac{K_{i-1}+K_i}{l_i^2} - \frac{K_i}{l_{i+1}\,l_i} + \frac{l_i}{6EI_i}$$

$$\Delta\varphi_{(i)}^{i} = \frac{K_{i-1}+K_i}{l_i^2} + \frac{2\,K_i}{l_i\,l_{i+1}} + \frac{K_i+K_{i+1}}{l_{i+1}^2} + \frac{l_i}{3\,E\,I_i} + \frac{l_{i+1}}{3EI_{i+1}}$$

$$\Delta\varphi_{i+1}^{(i)} = -\frac{K_{i+1}}{l_{i+1}\,l_{i+2}} - \frac{K_{i+1}+K_i}{l_{i+1}^2}\;\frac{K_i}{l_i\,l_{i+1}} + \frac{l_{i+1}}{6EI_{i+1}}$$

$$\Delta\varphi_{i+2}^{(i)} = \frac{K_{i+1}}{l_{i+1}\,l_{i+2}}$$

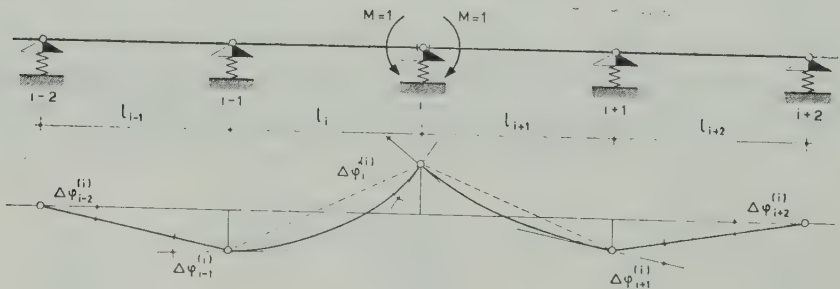



Fig. 2.

che benchè scritti per travi a sezione costante sono immediatamente generalizzabili salvo a sostituire le grandezze $l/3\,E\,I$ e $l/6\,E\,I$ con quelle corrispondenti alla particolare legge di variazione del momento di inerzia.

Si calcolano quindi i rapporti

$$(3) \qquad \alpha_j^{(i)} = \frac{\Delta\varphi_j^{(i)}}{\Delta\varphi_i^{(i)}}$$

ove $\alpha_j^{(i)}$ rappresenta il valore della incongruenza indotta nel generico nodo j da una incongruenza unitaria provocata nel nodo i (coefficiente di trasporto delle incongruenze da i ad j).

Completato così il lavoro preparatorio si inizia il procedimento di iterazione partendo dal nodo generico che presenti la incongruenza $\Delta\varphi_i^{(0)}$ ed annullandola mediante una incongruenza $\Delta\varphi_i = -\Delta\varphi_i^{(0)}$ che corrisponde all'applicazione al nodo stesso di due coppie uguali ed opposte di valore:

$$M_i = \frac{\Delta\varphi_i}{\Delta\varphi_i^{(i)}} \tag{4}$$

che, agendo come in fig. 3, inducono nel nodo j ($j = i-2,\ i-1,\ i,\ i+1,\ i+2$) una incongruenza calcolabile mediante la (3) e pari quindi a $\Delta\varphi_j = \Delta\varphi_i \alpha_j^{(i)}$ [5]. Si passa quindi ad un altro nodo, j, che presenti a questo punto l'incongruenza $\Delta\varphi_j^{(0)} + \alpha_j^{(i)}\Delta\varphi_i$ che si annulla con operazione analoga a quella precedente mediante l'incongruenza $\Delta\varphi_j = -(\Delta\varphi_j^{(0)} + \alpha_j^{(i)}\Delta\varphi_i)$ e si calcolano quindi tramite la (5) le ulteriori incongruenze indotte negli altri nodi ($j-2$, $j-1$, $j+1$, $j+2$). Si itera quindi il procedimento per tutti i nodi fino a quando risultino nulle o trascurabili le incongruenze indotte e sia quindi ripristinata la continuità della trave.

I valori dei momenti finali sugli appoggi sono ora immediatamente calcolabili mediante la (4) ove in essa si sostituisca alla generica $\Delta\varphi_i$ la loro somma ovvero la somma delle incongruenze imposte al nodo, escludendo quindi dalla somma stessa le incongruenze iniziali $\Delta\varphi_i^{(0)}$ e le incongruenze indotte $\alpha_i^{(j)}\Delta\varphi_j$ che si verificano senza l'applicazione di momenti.

Applicazione numerica. — Si consideri la trave continua a sezione costante di fig. 3 e si calcolino mediante le (1) i valori delle $\Delta\varphi_i^{(0)}$. Essendo nel caso in esame

Fig. 3.

$$R_0^{(0)} = \frac{1}{2}\, q\, l;\ R_1^{(0)} = R_2^{(0)} = q\, l;\ R_3^{(0)} = \frac{1}{2}\, q\, l$$

$$\varphi_1^{(0)1} = \varphi_1^{(0)2} = \varphi_2^{(0)2} = \varphi_2^{(0)3} = \varphi_3^{(0)3} = \frac{q\, l^3}{24\, E\, I}$$

e avendo posto per le costanti elastiche:

$$K_0 = \frac{l^3}{36\,EI} \qquad K_1 = \frac{l^3}{24\,EI} \qquad K_2 = \frac{l^3}{30\,EI} \qquad K_3 = \frac{I^3}{30\,EI}$$

Si ha:

$$\Delta\varphi_1^{(0)} = 0.04722\,\frac{pl^3}{E\,I} \qquad \Delta\varphi_1^{(0)} = 0.07500\,\frac{pl^3}{E\,I} \qquad \Delta\varphi_3^{(0)} = 0.05833\,\frac{pl^3}{E\,I}$$

Si determinano poi i valori di $\Delta\varphi_i^{(j)}$ ed $\alpha_j^{(i)}$ riportati nel seguente prospetto:

$\Delta\varphi_i^{(i)}$	$\frac{161}{180}\ \frac{l}{E\,I}$	$\frac{21}{29}\ \frac{l}{E\,I}$	$\frac{6}{15}\ \frac{l}{E\,I}$
$\alpha_j^{(1)}$	1,0000	0,0186	0,0373
$\alpha_i^{(2)}$	0,0190	1,0000	0.0762
$\alpha_j^{(3)}$	0,0833	0,1667	1,0000
i, j	1	2	3

e si inizia il procedimento di iterazione partendo dal nodo 2, che presenta la maggiore $\Delta\varphi^{(0)}$ imponendo l'incongruenza $\Delta\varphi_2 = -\Delta\varphi_2^{(0)} = -0{,}07500$ (si opera a meno di pl^3/EI). Nel nodo 2 è ripristinata a questo punto la continuità il che si indica sullo schema sottolineando quest'ultimo valore (incongruenza imposta). Si inducono quindi nei nodi 1 e 3 le incongruenze $\Delta\varphi_1 = \alpha_1^{(2)}\Delta\varphi_2 = -0{,}00142$ e $\Delta\varphi_3 = \alpha_3^{(2)}\Delta\varphi_2 = -0{,}00571$ rispettivamente

0	1	2	3
	+0,04722	+0,07500	+0,05833
	-0,00142	-0,07500	-0,00571
	-0,00438	-0,00877	-0,05262
	-0,04142	-0,00078	-0,00154
	+0,00018	+0,00955	+0,00073
	+0,00007	+0,00013	+0,00081
	-0,00025	0,00000	-0,00001
	0,00000	-0,00013	-0,00001
	0,00000	0,00000	+0,00002

Fig. 4.

concludendo così la prima fase. Si passa poi (v. schema di fig. 4) al nodo 3 e si prosegue fino all'annullarsi delle incongruenze indotte.

Terminato così il procedimento si calcolano nei nodi le somme dell'incongruenze imposte che risultano rispettivamente (sempre a meno di $\frac{pl^3}{E\ I}$):

$$\Sigma\Delta\varphi_i = -0{,}04142 - 0{,}00025 = -0{,}04167$$
$$\Sigma\Delta\varphi_2 = -0{,}07500 + 0{,}00955 - 0{,}00013 = -0{,}6558$$
$$\Sigma\Delta_2\varphi = -0{,}05262 + 0{,}00081 + 0{,}00002 = 0{,}05179$$

e quindi i momenti ad esse corrispondenti i cui valori risultano:

$$M_1 = -\ 0{,}04167\ pl^2\ \frac{180}{161} = -\ 0{,}04658\ pl^2$$

$$M_2 = -\ 0{,}06588\ pl^2\ \frac{24}{21} = -\ 0{,}07495\ pl^2$$

$$M_3 = -\ 0{,}05179\ pl^2\ \frac{15}{6} = -\ 0{,}12947\ pl^2$$

Napoli, Istituto di Costruzioni di Ponti, Maggio 1959.

RIASSUNTO. — Si mette a punto un metodo di calcolo che consente la soluzione delle travi continue su appoggi elasticamente cedevoli mediante un procedimento di iterazione di elevata convergenza. Un'applicazione numerica, eseguita per diversi valori della cedibilità dei vincoli, conferma le doti di praticità e convenienza del metodo che si propone.

SUMMARY. — The design procedure of the elastically supported continuous beam leads to a system of linear equations in the assumed redundancies of the problem. When the redundancies assumed are the moments on elastic supports the assumed equations are known as « five moment equations ».

To avoid difficulties concerned with such solutions a numerical iteration method is suggested that allows to obtain the results with the wished approximation with a minimum of preliminary calculations.

A numerical example explains the practical procedure.

Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.

Nota V - Analcimizzazione di un' ossidiana artificiale ricavata attraverso la fusione dell' haüynofiro di Melfi.

Nota del prof. **Riccardo Sersale,** *presentata dal socio* **G. Malquori**

(Adunanza del dì 6 giugno 1959)

In precedenti note ho riferito sui risultati ottenibili zeolitizzando a mezzo di un trattamento idrotermale appropriato delle ossidiane artificiali (vetri) preparate attraverso la fusione e successiva tempra di differenti tipi di rocce eruttive, quali: le alcalitrachitiche [1]), le leucotefritiche [2]), le basaltiche [3]). Procedendo pertanto nella mia ricerca sistematica, con la presente nota do conto dei risultati ottenuti sottoponendo a trattamento idrotermale, sempre nelle stesse condizioni, un'ossidiana artificiale preparata a partire dalla lava del Vulture (Melfi) attraverso fusione e successiva tempra, analogamente a quanto riportato in un precedente lavoro [4]).

Come è noto [5]), la lava del Vulture è da considerarsi una nefelinite leucititica, caratterizzata dalla presenza, in cospicua quantità, di un minerale del gruppo haüynite-noseanite. Presentandosi detto minerale in grossi e distinti fenocristalli, la roccia in esame viene denominata, haüynofiro e conserva a tutt'oggi questo nome che le è stato imposto da Abich nel 1841.

La scelta di una roccia di tale famiglia mi è stata suggerita dal desiderio di spostarmi, a partire da rocce alcalitrachitiche, verso tipi di rocce sempre meno acide. In tab. 1 riporto infatti l'analisi chimica del campione di haüynofiro in esame, tal quale. Essa mostra che la composizione chimica della roccia di partenza è diversa da quella delle rocce studiate precedentemente, stante appunto la sua maggiore basicità.

---

[1]) Sersale R. *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* Nota I. *Herschelite da vetro ricavato attraverso la fusione di roccia eminentemente sanidinica.* Nota IV. *Analcimizzazione di materiali piroclastici, alcalitrachitici.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 15-21 e 345-354, Napoli, 1959.

[2]) Sersale R. *Ricerche sulla zeolitizzazione, ecc.* Nota II. *Zeolitizzazione di ossidiane leucotefritiche artificiali.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 154-166. Napoli, 1959.

[3]) Sersale R. *Ricerche sulla zeolitizzazione, ecc.* Nota III. *Analcimizzazione di ossidiane basaltiche artificiali.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 333-344. Napoli, 1959.

[4]) Sersale R. L. c. a nota [1]). Nota I.

[5]) Artini E. *Le Rocce,* pag. 453. Hoepli, Milano, 1959.

TABELLA 1.

Haüynofiro di Melfi, tal quale (cava sottostante al Castello Normanno).

(percentuale sul secco a 105°C)

SiO_2	40,14
$Al_2O_3(+TiO_2+Mn_3O_4+P_2O_5)$	20,31
Fe_2O_3	5,43
FeO	2,87
MgO	3,25
CaO	13,60
Na_2O	6,02
K_2O	3,39
SO_3	1,44
Cl_2	0,24
CO_2	0,93
H_2O^+	2,32
	99,94
$—O/Cl_2$	0,05
	99,89

Il detto campione di haüynofiro (cfr .tab. 1) mi è stato cortesemente fornito dal Prof. Giuseppe Imbò, Direttore dell'Istituto di Fisica Terrestre dell'Università di Napoli, che vivamente ringrazio. Esso è stato prelevato nella cava di Melfi sottostante al Castello Normanno.

La composizione mineralogica e chimica di questo tipo di roccia è stata compiutamente descritta da precedenti studiosi e pertanto rimando alle memorie originali [6]), riportando, come al solito, in tav. I, i risultati dell'esame

[6]) Palmieri L. e Scacchi A. *Della regione vulcanica del monte Vulture e del tremuoto ivi avvenuto nel dì 14 agosto 1851.* Napoli, 1852.

— De Lorenzo G. *Studio geologico del Monte Vulture.* Atti Acc. Sc. fis. e mat., 2, X, pp. 1-208. Napoli, 1901.

— Rittmann A. *Gesteine und Mineralien vom Monte Vulture in der Basilicata.* Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., XI, 2. Zuric, 1931.

— Narici E. *Contributo alla petrografia chimica della provincia magmatica campana e del Monte Vulture.* Zeisch. fur Vulkan., XIV, pp. 210-239. Berlin, 1931-32.

ottico in sezione sottile del campione in istudio. Sono chiaramente riconoscibili i costituenti mineralogici principali:

1) i fenocristalli di haüyna con le loro caratteristiche sezioni; alcuni cristalli presentano incavi da corrosione magmatica, altri, invece, denunziano una trasformazione periferica in sanidino e nefelina;

2) i fenocristalli di leucite, globosi o arrotondati ed irregolari, taluni anche parzialmente corrosi;

3) i fenocristalli di pirosseno, per lo più inverditi.

In tab. 2 riporto l'analisi chimica del vetro ottenuto mediante fusione e successiva tempra in acqua fredda del campione di haüynofiro in istudio, vetro che ho sottoposto ai trattamenti idrotermali appresso descritti.

TABELLA 2.

Ossidiana artificiale ottenuta per fusione e tempra dell'haüynofiro di Melfi.

(percentuale sul secco a 105°C)

SiO_2	43,71
$Al_2O_3(+TiO_2+Mn_3O_4+P_2O_5)$	21,48
Fe_2O_3	0,31
FeO	7,84
MgO	3,36
CaO	14,00
Na_2O	6,70
K_2O	2,80
SO_3	assente
Cl_2	0,17
H_2O^+	assente
	100,37
$—O/Cl_2$	0,04
	100,33

Un raffronto fra le tabelle 1. e 2. che si riferiscono rispettivamente alla composizione chimica dell' haüynofiro tal quale ed al vetro ottenuto per fusione e tempra dello stesso, dimostra che la composizione chimica della roccia in istudio non è gran chè variata per effetto del trattamento termico e del successivo brusco raffreddamento. Le più sensibili variazioni di titolo

concernono, come è ovvio, i costituenti maggiori (la silice e l'allumina), i cui tenori aumentano a spese dei costituenti volatili della roccia (acqua, anidride solforica, anidride carbonica).

Il ferro totale conserva il suo titolo, pur passando quasi quantitativamente dalla forma ferrica a quella ferrosa per effetto dell'ambiente riducente del forno adoperato per la fusione (Tammann).

La rapidità del trattamento termico non comporta sensibile variazione del tenore di alcali. Come già altre volte osservato, il sodio resta più o meno costante, mentre il potassio cala leggermente.

Per i costituenti minori (esclusi i volatili) non si registrano variazioni degne di menzione.

L'ossidiana artificiale è stata sottoposta a trattamento idrotermale a pressioni e temperature crescenti, lavorando dapprima in presenza di soluzione all'1% di NaOH e successivamente con soluzione di KOH di pari concentrazione.

I prodotti di reazione sono quindi stati sottoposti alle analisi: chimica, termo-ponderale e roentgenografica allo scopo di valutare le trasformazioni prodottesi a seguito dei differenti trattamenti idrotermali.

In tab. 3 riporto la composizione chimica dei solidi ottenuti a mezzo dei trattamenti idrotermali effettuati adoperando come soluzione di contatto l'idrossido di sodio all'1 %.

TABELLA 3.

Ossidiana ottenuta per fusione e tempra dell' haüynofiro di Melfi, sottoposta a trattamento idrotermale della durata di 30 ore in presenza di soluzione di NaOH all'1%, alle pressioni e temperature indicate.

(percentuale sul secco a 105°C)

	p = ∽ 60 kg/cmq; t = ∽ 280°C;	p = ∽ 200 kg/cmq; t = ∽ 375°C
SiO_2	40,17	40,64
$Al_2O_3(+TiO_2+Mn_3O_4+P_2O_5)$	19,35	20,52
Fe_2O_3	4,88	5,09
FeO	2,98	3,07
MgO	3,05	3,02
CaO	12,57	13,07
Na_2O	5,61	5,06
K_2O	2,54	2,69
H_2O^+	8,36	7,31
	99,51	100,47

Dall'esame della tab. 3 risalta in modo evidente che a seguito dei trattamenti idrotermali, tanto a pressione e temperatura moderata quanto a

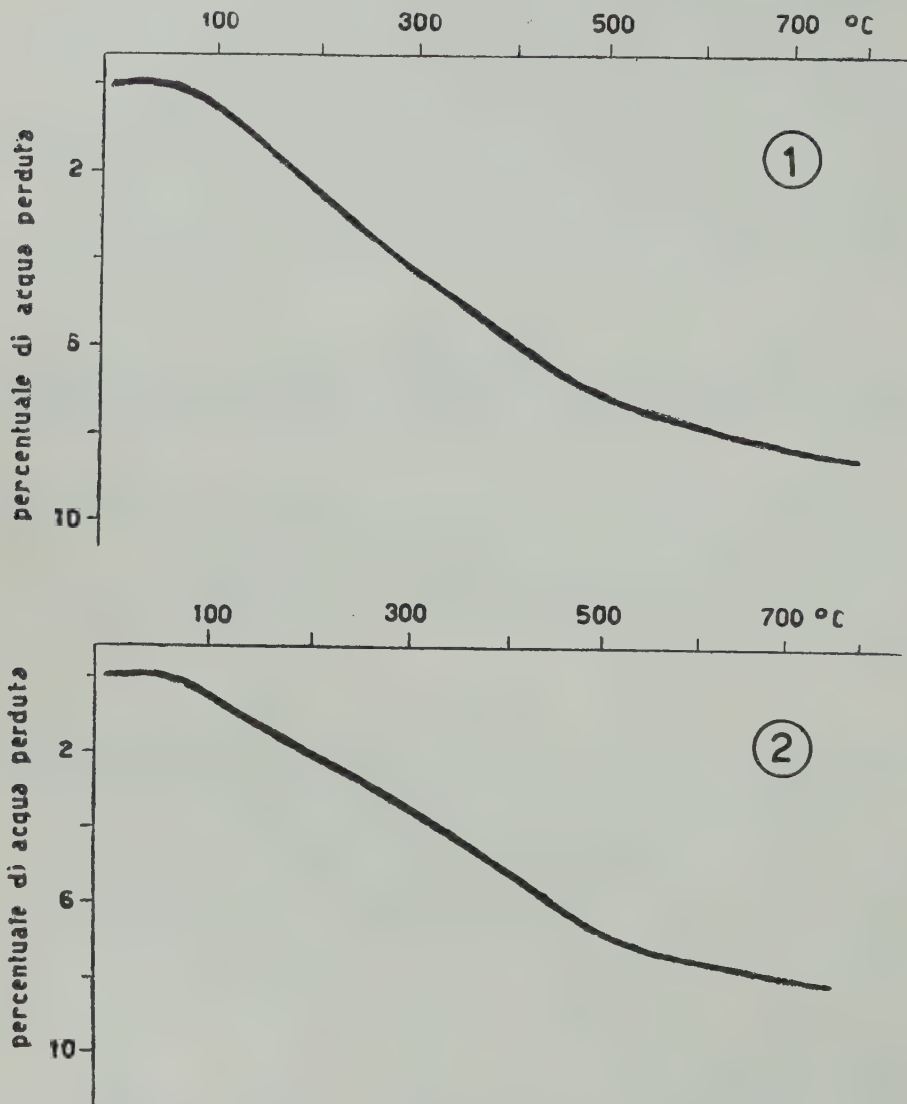



Fig. 1. — Diagrammi perdita di peso/temperatura. Ossidiana artificiale ottenuta per fusione e tempra dell' haüynofiro di Melfi:

(1) dopo tratt. idroter. a p = ∽ 60 kg/cm²; t = ∽ 280°C, in presenza di sol. 1% NaOH;
(2) dopo tratt. idroter. a p = ∽ 200 kg/cm²; t = ∽ 375°C, in presenza di sol. 1% NaOH.

pressione e temperatura abbastanza elevata, l'ossidiana di partenza ha fissato stabilmente un cospicuo quantitativo d'acqua. In corrispondenza si registra un decremento nel titolo di silice, di allumina e di ossido di calcio,

in accordo con quanto osservato, in identiche condizioni, nelle precedenti ricerche [7]).

Si registra ancora una leggera diminuzione del titolo di alcali.

I diagrammi perdita di peso-temperatura dei solidi sottoposti ad analisi chimica, sono riportati in fig. 1 e mostrano che la dipartita dell'acqua, fissata a seguito dei trattamenti idrotermali avanti descritti, avviene con andamento del tutto uniforme fino alla disidratazione totale. Anche questa volta, pertanto, si deve presumere che un processo di zeolitizzazione sia alla base delle trasformazioni conseguite per trattamento idrotermale.

L'indagine roentgenografica eseguita sui medesimi solidi, conferma infatti tale supposizione e rileva per entrambi che il termine zeolitico originatosi è: *l'analcime*. I diffrattogrammi riportati in tav. II lettere (*b*) e (*c*), tutti e due identici, sono infatti simili a quello dell'analcime (cfr. tab. 4 colonne (*b*) ed (*a*)).

La leggera diminuzione del titolo di alcali, segnalata dalla tab. 3, si accorda con la maggiore silicizzazione dell'analcime rispetto all'haüyna.

TABELLA 4.

Ossidiana dall'haüynofiro, dopo trattamento idrotermale a p = ∽ 60 kg/cmq; t = ∽ 280°C, in presenza di sol. NaOH 1% (b)		Analcime (Isola dei Ciclopi, Catania) (a)		Ossidiana dall'haüynofiro, dopo trattamento idrotermale a p = ∽ 60 kg/cmq; t = ∽ 280°C, in presenza di sol. KOH 1% (d)	
Intensità	d in Å	Intensità	d in Å	Intensità	d in Å
d	6,28	m	6,27	d	6,29
f	5,63	ff	5,60	f	5,64
d	4,88	m	4,87	d	4,88
md	3,82	mf	3,81	md	3,83
ff	3,44	ff	3,42	ff	3,44
f	2,93	f	2,92	f	2,93
d	2,70	m	2,69	d	2,70
d	2,51	m	2,51	d	2,52
d	1,91	m	1,90	d	1,92
md	1,74	mf	1,74	md	1,75

ff = fortissima; f = forte; mf = media forte; m = media; md = media debole; d = debole.

[7]) SERSALE R. L. c. a note [1]), [2]), [3]).

Le esperienze idrotermali sono state ripetute in identiche condizioni, adoperando però come soluzione di contatto in luogo dell'idrossido di sodio all'1%, quello di potassio di pari concentrazione. Anche qui sui solidi ottenuti a fine esperienza, convenientemente lavati, sono state eseguite le indagini delle quali do conto qui di seguito.

In primo luogo riporto in tab. 5 le relative analisi chimiche.

TABELLA 5.

Ossidiana ottenuta per fusione e tempra dell'haüynofiro di Melfi, sottoposta a trattamento idrotermale della durata di 30 ore in presenza di soluzione di KOH all'1%, alle pressioni e temperature indicate.

(percentuale sul secco a 105°C)

	p = ∽ 60 kg/cmq; t = ∽ 280°C;	p = ∽ 200 kg/cmq; t = ∽ 375°C;
SiO_2	41,06	41,17
$Al_2O_3(+TiO_2+Mn_3O_4+P_2O_5)$	19,51	20,19
Fe_2O_3	5,24	4,15
FeO	2,30	3,30
MgO	2,79	2,55
CaO	12,98	12,70
Na_2O	5,26	5,07
K_2O	3,26	4,09
H_2O^+	7,60	6,66
	100,00	99,88

Le analisi indicano che anche per trattamento idrotermale in ambiente potassico il vetro di partenza ha fissato un cospicuo quantitativo d'acqua che è più o meno dello stesso ordine di grandezza di quello registrato con le esperienze in ambiente sodico.

Un raffronto fra le tabelle 3. e 5. — che si riferiscono alle analisi chimiche dei solidi ottenuti a seguito dei trattamenti idrotermali nei due ambienti (sodico e potassico, rispettivamente) — non denunzia sensibili variazioni nella loro composizione chimica, salvo un leggero aumento del titolo di potassio, specie per l'esperienza a pressione elevata (cfr. tab. 5, 2ª colonna) ed assai basse fluttuazioni del titolo di sodio e dei costituenti minori.

Come mostra la fig. 2, anche questa volta l'acqua stabilmente fissata viene espulsa in maniera del tutto uniforme a seguito di trattamento termico.

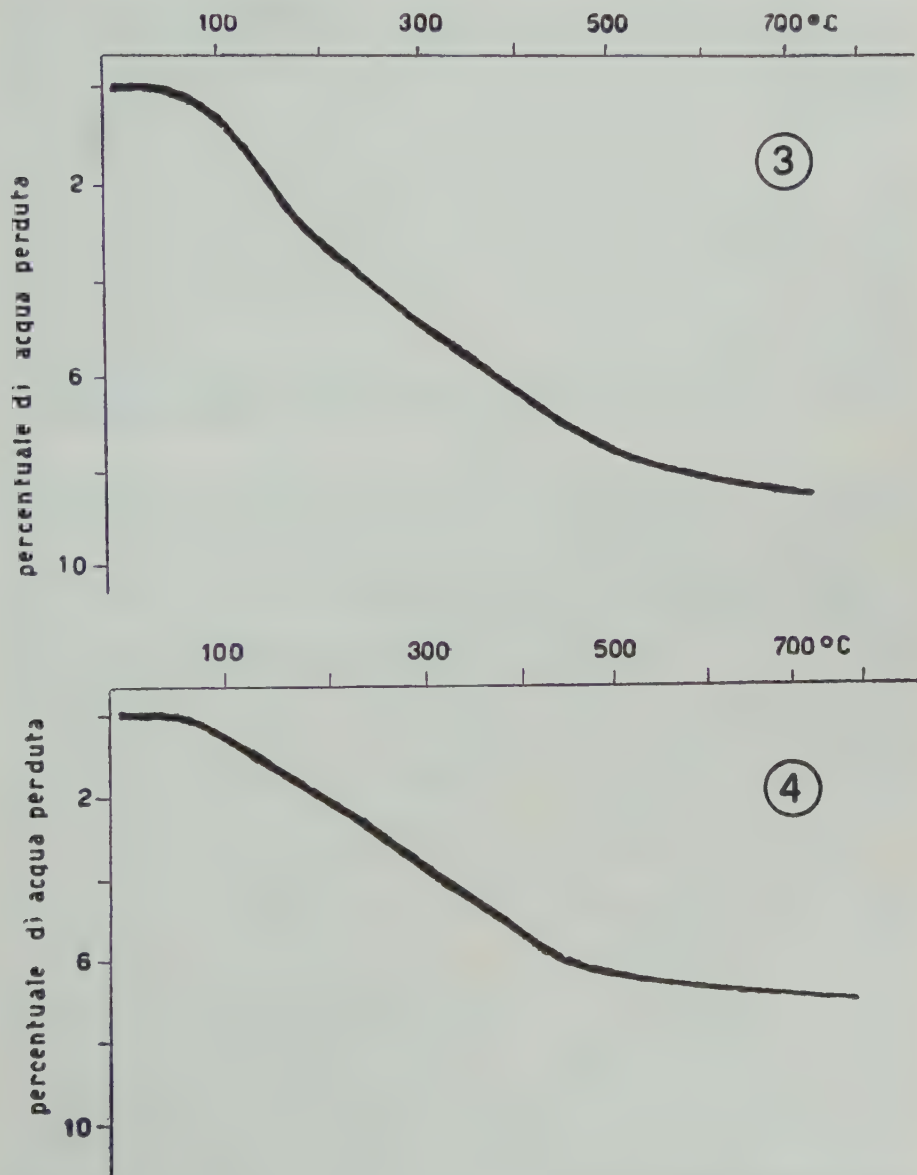



Fig. 2. — Diagrammi perdita di peso/temperatura. Ossidiana artificiale ottenuta per fusione e tempra dell'haüynofiro di Melfi:

(3): dopo tratt. idroter. a p = ∽ 60 kg/cm²; t = ∽ 280°C. in presenza di sol. 1% KOH.
(4): dopo tratt. idroter. a p = ∽ 200 kg/cm²; t = ∽ 375°C, in presenza di sol. 1% KOH.

I diffrattogrammi dei solidi di cui alla tab. 5, riportati in tav. II, lettere

(*d*) ed (*e*), convergono nell'indicare che anche nelle condizioni idrotermali in parola il termine zeolitico che prende origine è l'*analcime*. La tab. 4 mostra infine che sussiste una stretta corrispondenza dei valori di d_{hkl} per il solido ottenuto dall'esperienza idrotermale in ambiente sodico ed il corrispondente solido ottenuto, in analoghe condizioni fisiche, in ambiente potassico (*d*).

* * *

Ho creduto utile completare la presente indagine sottoponendo alla prova di valutazione della capacità di scambio basico i solidi ottenuti dalle differenti esperienze idrotermali ed anche questa volta ho adoperato come soluzione di cimento quella di $AgNO_3$ (N/10) allo scopo di evidenziare il comportamento del sodio del complesso zeolitico. In tab. 6 riporto i dati analitici delle relative determinazioni, con i quali è stato poi ricavato il grafico di cui alla fig. 3. Essi sono in accordo con le deduzioni fin qui tratte.

TABELLA 6.

Capacità di scambio basico con soluzione di nitrato d'argento (N/10 circa) dell'ossidiana artificiale tal quale e dopo trattamento idrotermale alle pressioni e temperature precisate qui di seguito ed in presenza della soluzione indicata.

	Materiale di partenza	Milliequivalenti di Ag rimossi dalla soluzione	Milliequivalenti passati nella soluzione			Totale milliequivalenti scambiati
			K	Na	Ca	
(1)	Ossidiana dall'haüynofiro (tal quale)	0,71	—	0,71	—	0,71
(2)	(1), dopo tratt. idrot. a p = ∽ 60 kg/cmq; t = ∽ 280°C; NaOH 1%	24,74	1,33	16,42	7,35	25,10
(3)	(1), dopo tratt. idrot. a p = ∽ 200 kg/cmq; t = ∽ 375°C; NaOH 1%	21,40	1,07	14,67	5,91	21,65
(4)	(1), dopo tratt. idrot. a p = ∽ 60 kg/cmq; t = ∽ 280°C; KOH 1%	24,06	3,25	12,04	8,90	24,19
(5)	(1), dopo tratt. idrot. a p = ∽ 200 kg/cmq; t = ∽ 375°C; KOH 1%	19,90	2,42	12,82	5,02	20,26

I numeri fra parentesi, che compaiono nella prima colonna di questa tabella, individuano il materiale di cui alla fig. 3.

* * *

L'assieme delle risultanze sperimentali converge nell'indicare che il trattamento idrotermale eseguito a partire da ossidiane nefelin-leucititiche nelle condizioni della presente sperimentazione comporta la loro analcimizzazione, tanto impiegando come soluzione di contatto quella di NaOH all'1 %,

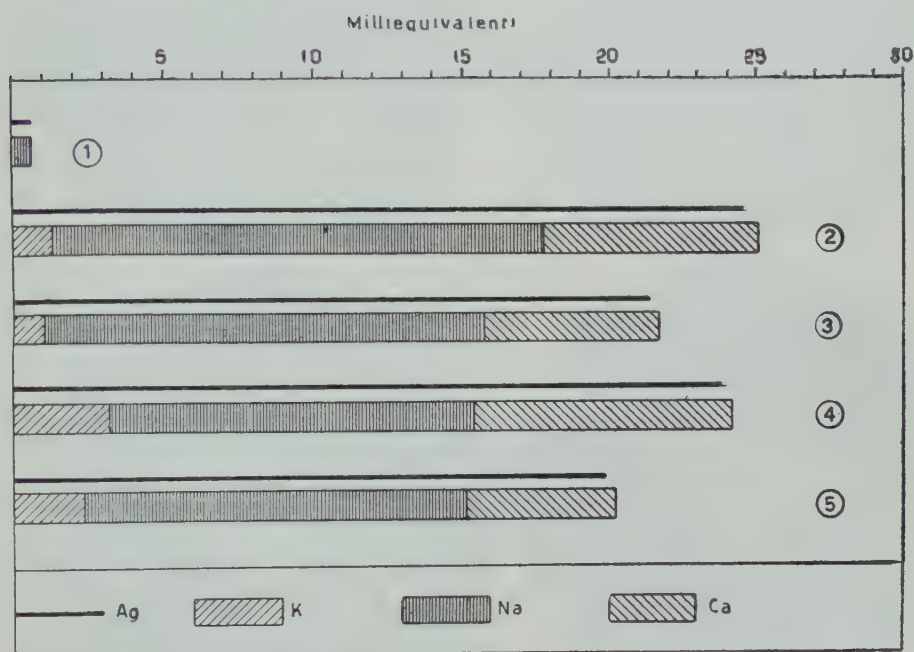



Fig. 3. — Rappresentazione dei risultati di cui alla tab. 6.

(I numeri in circoletto individuano il materiale di cui alla prima colonna della suddetta tabella).

quanto quella di potassa di pari concentrazione e lavorando sia a moderate che ad elevate pressioni e temperature.

Lavorando a pressioni e temperature moderate (p = ∽ 60 kg/cmq; t = ∽ 280°C) ed aumentando la concentrazione di potassa della soluzione di contatto (KOH al 3%) — nell'intento di spostare la reazione verso la formazione di herschelite — si è constatato, attraverso indagine roentgenografica eseguita sul solido a fine esperienza, che il vetro di partenza si presenta pressocchè immutato e che, pertanto, l'aumento di potassa della soluzione di contatto ha solo ostacolata l'analcimizzazione del vetro originario.

Il comportamento delle ossidiane in oggetto risulta pertanto identico a quello da me rilevato per le ossidiane basaltiche [8]), allorchè cimentate nelle

[8]) Sersale R. L. c. a nota [3]).

stesse condizioni. Si riscontra pertanto che la zeolitizzazione ad herschelite invece che ad analcime — ferme restando tutte le altre condizioni — diviene più difficile di mano in mano che aumenta la basicità del vetro di partenza.

Ringrazio il Prof. SCHERILLO per l'aiuto ed i consigli che mi ha dato.

Napoli, Istituto di Chimica Industriale dell'Università, maggio 1959.

RIASSUNTO. — Procedendo nelle ricerche sistematiche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici, vien dato conto dei risultati ottenuti sottoponendo a trattamento idrotermale un vetro omogeneo ricavato per fusione e successiva tempra di un campione di lava del Vulture (Basilicata), roccia che appartiene alla famiglia delle nefeliniti leucititiche ricche di haüyna (haüynofiro di Melfi).

Le indagini eseguite sui solidi a fine esperienza convergono nell'indicare che è sempre l'*analcime* il prodotto delle reazioni idrotermali che sono state condotte in differenti condizioni fisiche e di ambiente.

SUMMARY. — Hydrothermal reactions have been carried out with a glassy substance obtained by melting and granulating a sample of Vulture lava (Basilicata) in different physical conditions and in the presence of NaOH or KOH dilute solution. The above mentioned rock essentially consists of hauyinite and contains also leucite, nephelite, pyroxene.

Analcite has been the only hydrothermal product detected by means of several investigations on the solids that have been obtained.

SPIEGAZIONE DELLE TAVOLE I e II.

TAV. I.

Haüynofiro di Melfi. Sezioni sottili; luce naturale.

Microfoto 1. — Ingr. ×90, ridotto a 66. Fenocristallo di haüyna con orlo opaco.

Microfoto 2. — Ingr. ×90, ridotto a 66. Fenocristallo di haüyna completamente opaco.

Microfoto 3. — Ingr. ×26, ridotto a 19. Cristallo di haüyna con incavo da corrosione.

Microfoto 4. — Ingr. ×26, ridotto a 19. Tipico cristallo di haüyna, con inclusioni regolarmente disposte.

Microfoto 5. — Ingr. ×11, ridotto a 8. Fenocristallo di leucite parzialmente corroso.

Microfoto 6. — Ingr. ×50, ridotto a 35. Fenocristalli di pirosseno augite.

TAV. II.

a) Analcime (Isola dei Ciclopi, Catania).

Ossidiana dall'haüynofiro dopo trattamento idrotermale in presenza di sol. NaOH all'1 %;

b) a p = ∽ 60 kg/cm²; t = ∽ 280°C;

c) a p = ∽ 200 kg/cm²; t = ∽ 375°C.

Ossidiana dall'haüynofiro dopo trattamento idrotermale in presenza di sol. KOH all'1 %;

d) a p = ∽ 60 kg/cm²; t = ∽ 280°C;

e) a p = ∽ 200 kg/cm²; t = ∽ 375°C.

Haüynofiro di Melfi. Sezioni sottili; luce naturale.

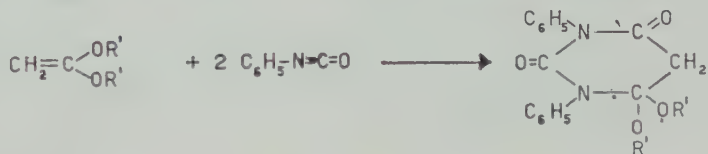
Diam. camera mm. 114,59. Rad. Cu K.

Reazioni dei cheteni - Nota IV - Sul meccanismo della reazione tra alcuni derivati chetenacetalici e il fenilisocianato.

Nota della dott. **Rachele Scarpati**, *del dott.* **Giuseppe del Re** *e della dott.* **Teresa Maone**, *presentata dal socio corr.* **Rodolfo A. Nicolaus**

(Adunanza del dì 6 giugno 1959)

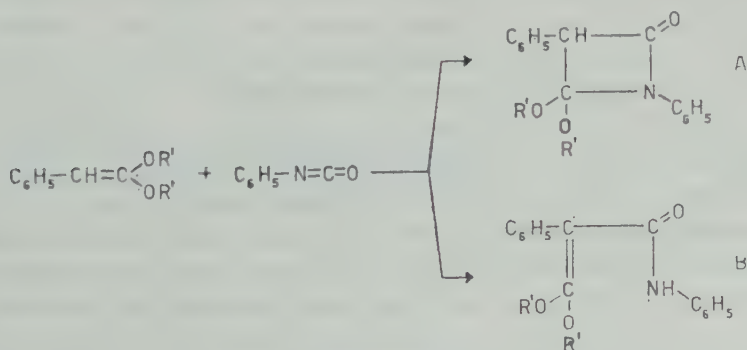
INTRODUZIONE.

In un precedente lavoro [1]), studiando le reazioni del fenilisocianato con il chetenacetale e con il fenilchetenacetale, è stato osservato che, nonostante la strettissima somiglianza della parte reattiva dei due composti chetenici, la reazione conduce a due sostanze nettamente diverse: una molecola di chetenacetale non sostituito reagisce infatti con due di fenilisocianato dando luogo a un derivato contenente l'anello esaatomico della pirimidina (Schema 1), mentre il fenilchetenacetale reagisce con il fenilisocianato nel rapporto stechiometrico 1:1 dando un prodotto che corrisponde ad una delle due strutture (A) e (B) indicate nello Schema 2

$$CH_2{=}C(OR')_2 \quad + \; 2\; C_6H_5{-}N{=}C{=}O \longrightarrow$$

Schema 1.

$$C_6H_5{-}CH{=}C(OR')_2 \quad + \; C_6H_5{-}N{=}C{=}O \longrightarrow$$

A

B

Schema 2.

[1]) SCARPATI R. *Reazioni dei cheteni.* Nota III. *Azione del fenilisocianato sul fenilchetene dimetilacetale e sul chetene dietilacetale.* Rend. Acc. Soc. Fis. e Mat., Napoli, [4], **25**, 223 (1958).

Data tale differenza di comportamento, da porsi senz'altro in relazione con la diversità del sostituente sul carbonio α del chetenacetale, e dato anche il dubbio relativo alla struttura del prodotto della reazione rappresentata dallo Schema 2, abbiamo indagato ulteriormente sulle reazioni tra alcuni chetenacetali sostituiti ed il fenilisocianato prendendo in considerazione i derivati indicati nella Tavola 1. In questa sono inclusi per completezza anche i composti studiati in precedenza; a destra di ogni composto è indicato il tipo di reazione cui dà luogo con fenilisocianato.

TAVOLA 1

	Composto *)	Tipo di reazione con C_6H_5NCO
I	$N{\equiv}C{-}CH{=}C(OR')_2$	nessuna reazione
II	$N{\equiv}C{-}CH_2{-}CH{=}C(OR')_2$	Schema 2
III	$CH_2{=}C(OR')_2$ **)	Schema 1
IV	$CH_3{-}CH{=}C(OR')_2$	Schema 2
V	$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}C(OR')_2$	Schema 2
VI	$C_6H_5{-}CH{=}C(OR')_2$ **)	Schema 2
VII	$(CH_3)_2C{=}C(OR')_2$	Schema 2

*) $R' = CH_3$ nei composti I, II, VI, VII;
$R' = C_2H_5$ nei composti III, IV, V.
**) Per questi composti vedi ref. [1]).

STRUTTURA DEI PRODOTTI DI REAZIONE.

Prima di esaminare le conclusioni che i risultati riportati nella Tavola 1 permettono di trarre sul meccanismo delle reazioni oggetto di questa nota, discuteremo brevemente il problema relativo alla scelta, nello Schema 2, tra la struttura (A) e la struttura (B) del prodotto di reazione. La reazione di II, IV, V, VII con fenilisocianato si conduce riscaldando i reagenti — in quantità equimolecolare o anche con eccesso di isocianato — a 100-110° per tre ore (v. parte sperimentale). Per allontanare il chetenacetale ed il fenilisocianato che non hanno reagito è sufficiente distillare a bassa pressione.

I prodotti ottenuti, fatta eccezione per quello derivante dal dimetilchetenacetale (VII), sono liquidi non cristallizzabili che si decompongono alla distillazione. Per tutti si è potuta stabilire l'esistenza del concatenamento di atomi indicato nello Schema 2, in base ai prodotti cui danno luogo per idrolisi e, in alcuni casi, per idrogenazione catalitica [cfr. anche la nota precedente [1])].

Infatti il prodotto di reazione del fenilisocianato con il dimetilchetenacetale (VII), pur resistendo all'idrogenazione catalitica (catalizzatore nichel-

Raney), anche sotto una pressione di 30 Atm. di idrogeno, si trasforma, per saponificazione spinta, nell'anilido acido (IX) [2]; per blanda idrolisi dà l'anilido estere (X) [2]) e per alcoolisi un solido bianco al quale, dai risultati delle analisi, dalle proprietà e dal confronto del suo spettro I.R. (Fig. 1) con quello dell'estere (X) (Fig. 2) [3]), deve essere attribuita la struttura di anilide orto-metilestere dell'acido dimetilmalonico (XI).

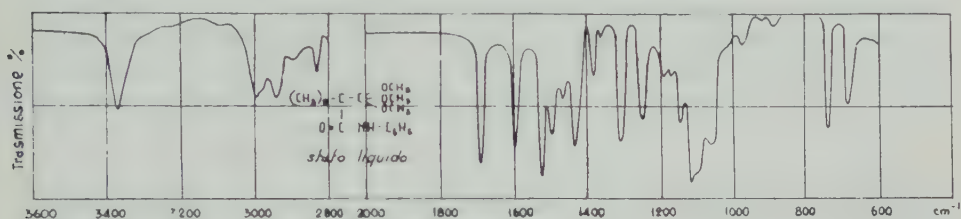



FIG. 1

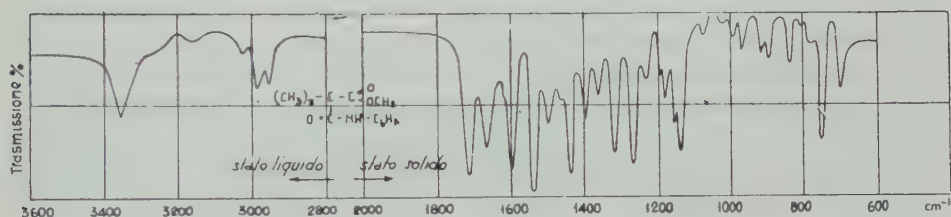
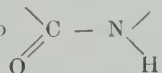



FIG. 2

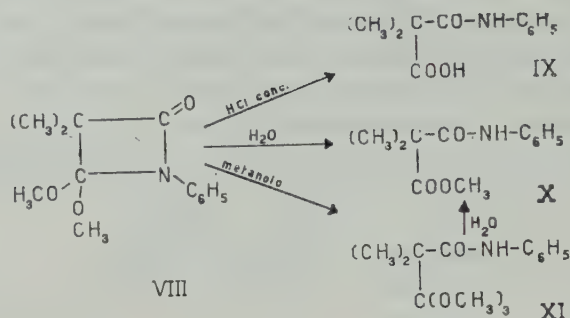
Poichè in questo caso la struttura di tipo (B) è senz'altro da escludere, al prodotto di reazione del dimetichetenacetale (VII) con fenilisocianato

---

[2]) Perkin W. H. *The action of nitric acid on methyl dimethylacetoacetate.* J. Chem. Soc., **83**, 1245 (1903).

[3]) Lo spettro infrarosso del composto ottenuto per alcoolisi del prodotto di reazione del dimetilchetenacetale (VII) con fenilisocianato (Fig. 1) è in perfetto accordo con la struttura XI. Infatti nella zona dei 3000 cm^{-1} si nota chiaramente una intensa banda a 3357 cm^{-1} assegnabile, senza dubbio, alle vibrazioni stretching del gruppo >NH. Nella zona dei 1600 cm^{-1} si notano chiaramente due bande intense a 1686 e 1533 cm^{-1} attribuibili alle vibrazioni I e II del raggruppamento >C(=O)—N(H)<, (la banda a 1596 cm^{-1}, fra le due, è delle vibrazioni ω del fenile). Il gruppo di bande sui 1100 cm^{-1} è stato assegnato alle vibrazioni C—O del gruppo $—(OCH_3)_3$. Tale sistema di bande infatti non compare nello spettro infrarosso dell'estere (X) (Fig. 2) che, per il resto, è simile al precedente con un ottimo accordo anche per i valori delle frequenze. In quest'ultimo spettro, la banda a 1721 cm^{-1} è naturalmente dovuta al >C=O del carbossile.

deve essere attribuita la struttura di 1-fenil-3,3-dimetilazetinedione dimetil-acetale (VIII).

$$(CH_3)_2C-CO-NH-C_6H_5 \;|\; COOH \quad \text{IX}$$

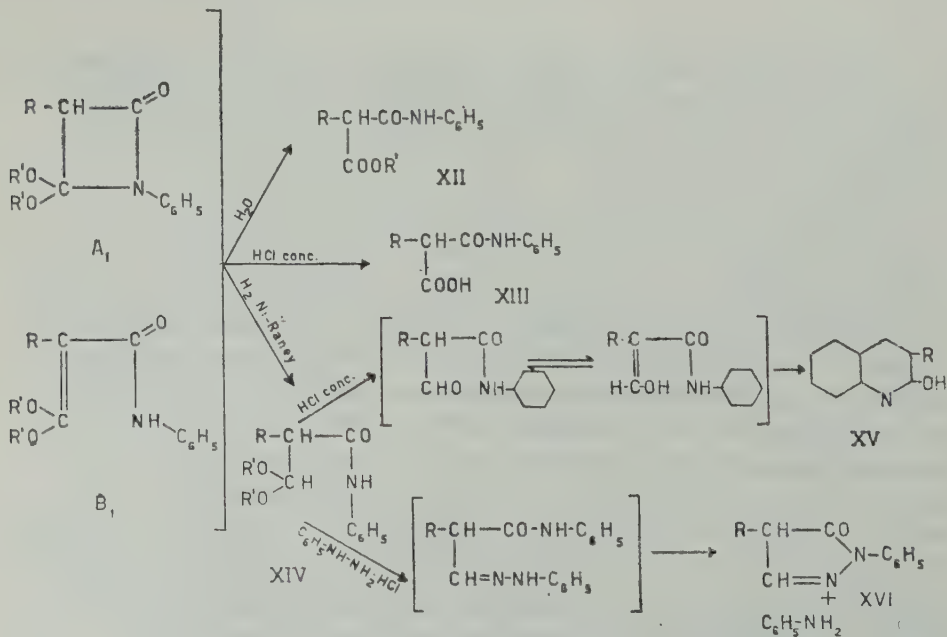
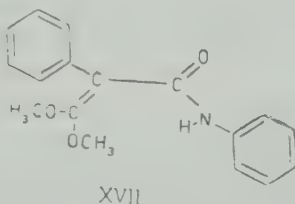
$$\text{VIII} \xrightarrow{\text{HCl conc.}} \text{IX}; \quad \text{VIII} \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_2C-CO-NH-C_6H_5 \;|\; COOCH_3 \quad \text{X}; \quad \text{VIII} \xrightarrow{\text{metanolo}} (CH_3)_2C-CO-NH-C_6H_5 \;|\; C(OCH_3)_3 \quad \text{XI} \xrightarrow{H_2O} \text{X}$$

I prodotti della reazione del fenilisocianato con II, IV, V già per azione dell'umidità dell'aria o più rapidamente per ebollizione con una miscela diossano-acqua si trasformano in solidi bianchi ai quali, dalle analisi e dalle proprietà, possono essere attribuite le strutture di anilidomalonesteri (XII). Per saponificazione in condizioni più spinte si ottengono i corrispondenti anilido acidi (XIII), mentre per idrogenazione catalitica a 5 Atm. (catalizzatore nichel-Raney) dei prodotti ottenuti dai chetenacetali (IV) e (V) si ottengono gli acetali delle α-formil anilidi (XIV) identificati in base ai risultati delle analisi ed ai prodotti cui danno origine per idrolisi e per reazione con la fenilidrazina (nel caso del prodotto ottenuto dal chetenacetale (II), l'idrogenazione porta a derivati più complessi data la presenza del —CN nella molecola).

$$\text{A}_1, \text{B}_1 \xrightarrow{H_2O} R-CH-CO-NH-C_6H_5 \;|\; COOR' \quad \text{XII}$$

$$\text{A}_1, \text{B}_1 \xrightarrow{\text{HCl conc.}} R-CH-CO-NH-C_6H_5 \;|\; COOH \quad \text{XIII}$$

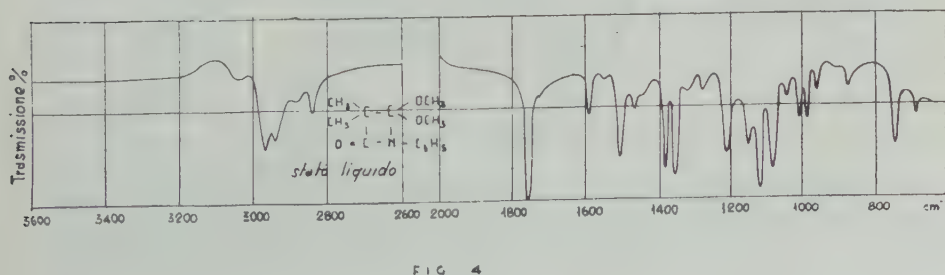
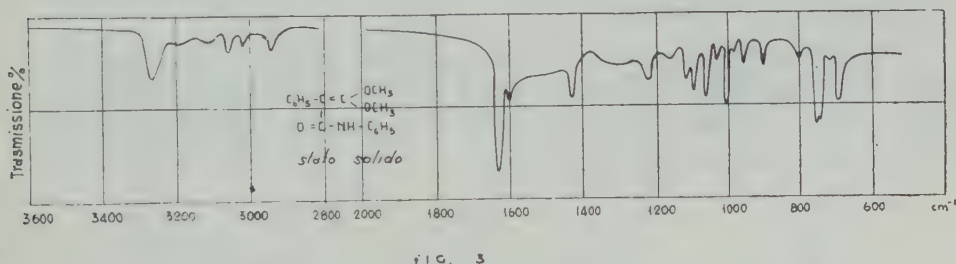
$$\text{A}_1, \text{B}_1 \xrightarrow{H_2\ \text{Ni-Raney}} R-CH(CH(OR')_2)-CO-NH-C_6H_5 \quad \text{XIV}$$

$$\text{XIV} \xrightarrow{\text{HCl conc.}} [R-CH(CHO)-CO-NH-C_6H_5 \rightleftharpoons R-C(=CH-OH)-CO-NH-C_6H_5] \rightarrow \text{XV}$$

$$\text{XIV} \xrightarrow{C_6H_5-NH-NH_2 \cdot HCl} [R-CH(CH=N-NH-C_6H_5)-CO-NH-C_6H_5] \longrightarrow \text{XVI} + C_6H_5-NH_2$$

Le reazioni di idrolisi e di idrogenazione, in sè stesse, non permettono di decidere quale delle due strutture (A) e (B) (v. Schema 2) sia quella che meglio descrive i composti ottenuti dai chetenacetali con un idrogeno in α. Però, il confronto del comportamento all'idrogenazione di questi composti e del prodotto VIII ed il fatto che quest'ultima sostanza non decolora a freddo una soluzione acetonica diluita di $KMnO_4$ mentre il prodotto di reazione del fenilchetenacetale (VI) con fenilisocianato, nelle stesse condizioni, decolora istantaneamente il reattivo, ci ha permesso di attribuire a questo prodotto la struttura aperta del tipo (B) (Schema 2) corrispondente all'anilide del carbossifenilchetene dimetilacetale (XVII).

XVII

A conferma di questa tesi vi è la differenza degli spettri infrarossi dei prodotti VIII e XVII. Nella zona dei 3000 cm^{-1} si nota infatti, nello spettro di XVII (Fig. 3), una banda a 3268 cm^{-1} che manca nello spettro di VIII (Fig. 4): questa banda è facilmente attribuibile alla vibrazione stretching

FIG. 3

FIG. 4

del gruppo >N—H. Inoltre nella zona dei 1700 cm^{-1} si nota, nello spettro di VIII, una forte banda a 1762 attribuibile, senza dubbio, al >C=O (il

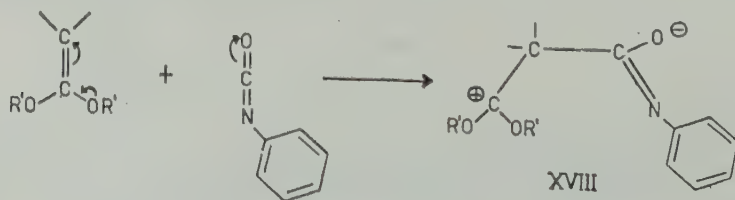
valore sembra un po' elevato data la coniugazione esistente, ma è da prendersi in considerazione l'effetto di strain dell'anello che tende ad innalzare la frequenza), mentre nello spettro di XVII compare una banda a 1631 cm^{-1}. Questa banda, assegnabile come banda I del gruppo ammidico, non è però accompagnata dalla banda II del gruppo ammidico; questo fatto, per ora poco chiaro, potrà essere probabilmente spiegato con ulteriori indagini spettroscopiche.

Benchè per i derivati dei composti II, IV e V non sia stato possibile eseguire gli spettri I.R. e la reazione di Bayer a causa delle difficoltà incontrate nella loro purificazione, pure la notevole somiglianza di queste sostanze con il composto XVII ci ha condotto a concludere che anche ad essi compete la struttura di anilidi, anche se la possibilità di una tautomeria aperto-chiuso di questi composti non sia da escludersi.

Meccanismi delle reazioni 1 e 2.

Come risulta dalla Tavola 1, i chetenacetali che abbiamo preso in esame nel corso di questa ricerca e di quella oggetto della precedente nota, differiscono tra loro per il diverso combinarsi degli effetti mesomero e induttivo e per il numero di sostituenti sul carbonio α: tuttavia, il solo chetenacetale non sostituito dà luogo alla formazione di un ciclo pirimidinico. Per dare una interpretazione di questa anomalia, e in generale una migliore comprensione dei risultati sperimentali della presente ricerca, è opportuno tentare di formulare un plausibile meccanismo per le reazioni rappresentate dagli Schemi 1 e 2.

Dall'esame di tali Schemi, e dalle proprietà generali dei reagenti, appare molto probabile che in ambedue i casi la reazione abbia inizio con uno stadio di attacco elettrofilo da parte dell'isocianato sul carbonio α del gruppo chetenacetalico (Schema 3):

XVIII

Schema 3.

A sostenere questa ipotesi stanno, oltre che il comportamento notoriamente elettrofilo dello isocianato [4]), varie considerazioni sulle caratteristiche

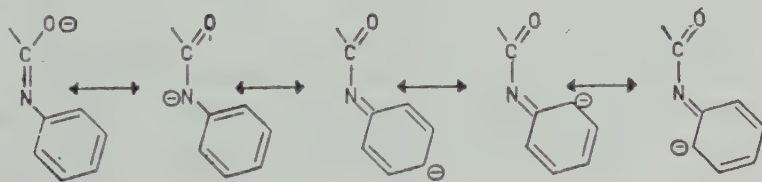
[4]) Arnold R. G., Nelson J. A. and Verbanc J. J. *Recent advances in isocyanate chemistry.* Chem. Rev., **57**, 47 (1957).

reattive dei chetenacetali. In particolare, per il carbonio α del gruppo chetenacetalico è da prevedersi un elevato carattere nucleofilo, dovuto al fatto che, alla normale tendenza dei legami etilenici a subire reazioni elettrofile, si sovrappone l'effetto $+M$ dei due ossigeni eterei [5]).

Una conferma sperimentale di questa osservazione si può trovare nelle ricerche di McElvain e coll. [6]), [7]), [8]), sulle reazioni dei chetenacetali con alogeni e con alogenuri alchilici; e così pure nel comportamento che il chetenacetale mostra nei confronti dei nitrilossidi [9]). Un'altra conferma, sia pure indiretta, si può ricavare dalla mancata reazione (v. Tavola 1) del cianchetenacetale (I) con il fenilisocianato: la presenza di un gruppo —C≡N in una posizione tale da dar luogo ad una energica attrazione di elettroni sia per effetto induttivo che per effetto mesomero, deve infatti tendere a impoverire di elettroni il legame >C=C< al punto tale da rendere assai elevata l'energia di attivazione necessaria allo svolgersi del processo di addizione. Il fatto che questo abbia luogo con reattivi elettrofili molto più energici del fenilisocianato, come il bromo [8]), concorda pienamente con tale interpretazione.

A proposito dello Schema 3, è anche interessante rilevare che, l'influenza che effetti mesomeri e induttivi più deboli di quelli del gruppo —C≡N paiono avere nello stadio iniziale della reazione, appare trascurabile, nel senso che le rese da noi trovate non differiscono molto da caso a caso. È possibile, tuttavia, che ciò sia dovuto alle particolari condizioni di esperienza.

Per discutere lo stadio successivo a quello rappresentato dallo Schema 3 — la trasformazione, cioè, del complesso attivato XVIII in un composto stabile — occorre anzitutto esaminare le caratteristiche di tale complesso. In esso, mentre la carica positiva può considerarsi praticamente localizzata sull'atomo di carbonio acetalico (a parte una positivazione, presumibilmente non elevata, degli atomi di ossigeno), per la parte negativa possono concepirsi più formule limite:

---

5) Ingold C. K. *Structure and mechanism in organic chemistry.* Cornell University Press, New York, 1953, pag. 77.

6) McElvain S. M. *The ketene acetals.* Chem. Rev., **45**, 453 (1949).

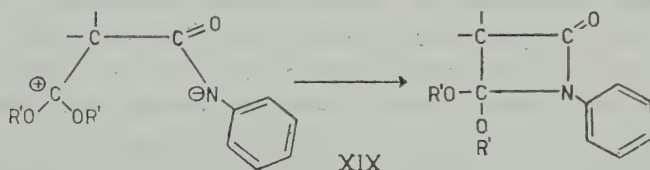
7) McElvain S. M. and Schroeder J. P. *Ketene acetals.* XX. *The preparation and properties of cyanoketene acetals. Some novel benzylation reactions.* J. Am. Chem. Soc., **71**, 47 (1949).

8) McElvain S. M. and Davie W. R. *Ketene acetal.* XXVII. *The bromination of varius ketene acetals.* J. Am. Chem. Soc., **74**, 1816 (1952).

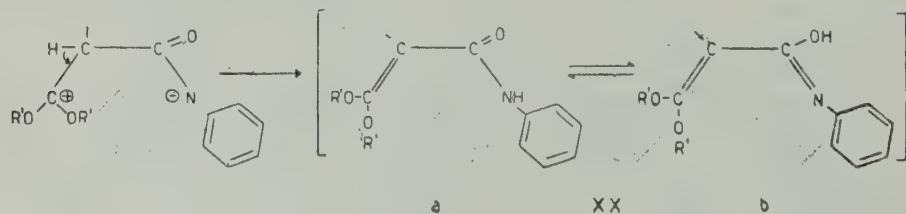
9) Scarpati R. e Speroni G. *Reazioni dei cheteni.* Nota I. *Reazione fra nitrilossidi*

Da un punto di vista statico è difficile, senza opportuni calcoli, prevedere quale forma sia quella che meglio descrive, da sola, lo stato del complesso XVIII. Da un punto di vista dinamico è tuttavia da presumere che i punti più reattivi siano senz'altro il carbonio acetalico e l'azoto; è perciò giustificato ritenere che l'assestamento del complesso XVIII a composto stabile debba avvenire attraverso la formazione di nuovi legami da parte di questi due atomi.

Una possibilità è rappresentata dallo Schema 4, che si può accettare come stadio finale della reazione in discussione quando il componente chetenacetalico non ha atomi di idrogeno in α [p. es. nel caso da noi studiato del dimetilchetenacetale (VII)]:

XIX

Schema 4.

Un'altra possibilità deriva dal fatto che il gruppo fenilico e il raggruppamento ammidico conferiscono alla parte negativa dell'anfione XVIII una relativa stabilità: e perciò le reazioni di questo sono da considerarsi prevalentemente come appartenenti alla classe delle reazioni degli ioni carbonium [10]). Ora è ben noto che i processi, secondo i quali uno ione del genere si evolve, sono di due tipi fondamentali: *addizione ad altre molecole* (in questo caso la chiusura dell'anello secondo lo Schema 4), o *espulsione di uno ione positivo*, quasi sempre uno ione idrogeno. Un processo di questo ultimo tipo ha luogo nel nostro caso, se il complesso XVIII ha almeno un atomo di idrogeno sul carbonio adiacente al gruppo acetalico, con conseguente formazione di una anilide, secondo lo Schema 5:

a XX b

Schema 5.

A conferma di questa ipotesi stanno ancora le ricerche di McElvain e Davie [8]), i quali hanno osservato che, nel caso del chetenacetale non sosti-

---

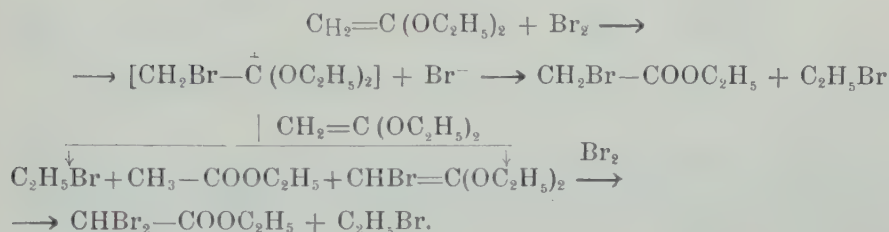
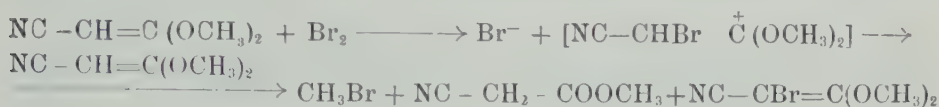
e cheteni acetali: sintesi degli acetali degli isossazoloni-5. Gazz. Chim. Ital., **89**, 1511 (1959).

[10]) Alexander E. R. *Principles of ionic organic reactions.* John Wiley e Sons, Inc., New York, 1950, cap. 3, pag. 34.

tuito e del cianchetenacetale la reazione di bromurazione prende un andamento diverso da quello che si ha con altri chetenacetali: e il meccanismo che essi sono stati condotti a proporre implica la deprotonizzazione degli ioni

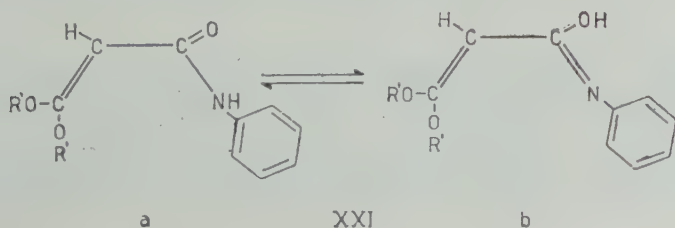
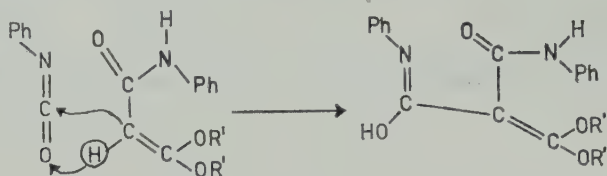
$CH_2Br—\overset{+}{C}(OR')_2$ e $N{\equiv}C—CHBr—\overset{+}{C}(OR')_2$ secondo gli Schemi:

$$NC-CH{=}C(OCH_3)_2 + Br_2 \longrightarrow Br^- + [NC—CHBr\ \overset{+}{C}(OCH_3)_2] \longrightarrow$$
$$\xrightarrow{NC-CH=C(OCH_3)_2} CH_3Br + NC-CH_2-COOCH_3 + NC—CBr{=}C(OCH_3)_2$$

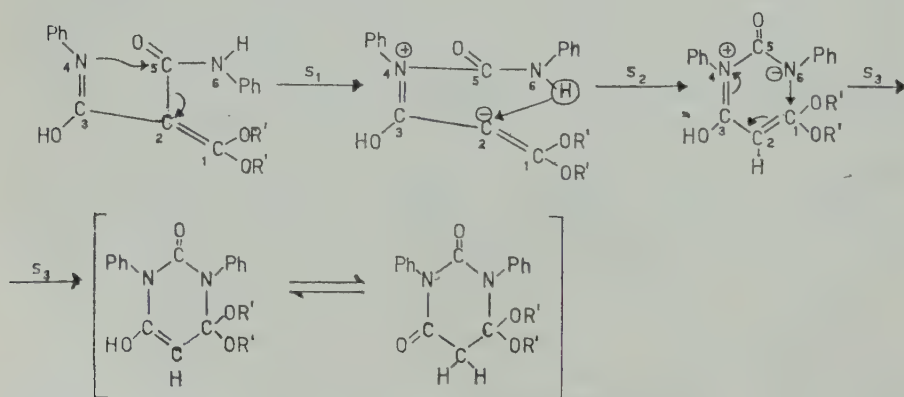
$$CH_2{=}C(OC_2H_5)_2 + Br_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [CH_2Br—\overset{+}{C}(OC_2H_5)_2] + Br^- \longrightarrow CH_2Br—COOC_2H_5 + C_2H_5Br$$
$$\big|\ CH_2{=}C(OC_2H_5)_2$$
$$C_2H_5Br + CH_3—COOC_2H_5 + CHBr{=}C(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{Br_2}$$
$$\longrightarrow CHBr_2—COOC_2H_5 + C_2H_5Br.$$

Il fatto che McElvain e Davie non abbiano trovato lo stesso meccanismo per tutti i chetenacetali con un idrogeno in α, non contrasta con il fatto che l'analogo meccanismo rappresentato dallo Schema 5 vale, secondo questa ricerca, per tutti i complessi del tipo XVIII derivanti da chetenacetali con un idrogeno in α: nel nostro caso, infatti, la parte negativa del complesso favorisce certamente il riassestamento secondo lo Schema 5 anche quando, in altre reazioni, il corrispondente processo è sostituito da altri più rapidi.

L'esperienza mostra che lo stadio rappresentato dallo Schema 5 è in generale lo stadio finale della reazione fra chetenacetali con un H in α e isocianato: unica eccezione, che discuteremo ora, è quella del chetenacetale non sostituito. In questo caso, è evidente che una nuova molecola di fenilisocianato si addiziona o al complesso XVIII o al composto XX. Se il complesso XVIII avesse una notevole tendenza a reagire ulteriormente con fenilisocianato non si potrebbe spiegare la mancata formazione di cicli pirimidinici nei casi già discussi; è perciò da ritenere che anche dal chetenacetale non sostituito si formi un'anilide di tipo XX. Questa ha, come unica differenza dagli altri casi, un gruppo metinico tra il carbonile e il carbonio acetalico:

H—C——C=O / R'O—C(—OR')= NH—C₆H₅ ⇌ H—C——C(OH)=N—C₆H₅ / R'O—C—OR'

a XXI b

Ora è noto che il fenilisocianato, oltre a caratteristiche prevalentemente elettrofile, mostra in taluni casi una notevole tendenza a reagire con gruppi CH, per esempio del pirrolo [11]), appropriandosi dell'idrogeno del gruppo metinico e sostituendosi a questo. Tali osservazioni giustificano il seguente Schema per l'addizione dell'isocianato al composto XXI:

XXII

Schema 6.

Il composto XXII parrebbe suscettibile di esistenza: nondimeno la grande ramificazione della sua struttura rende più plausibile l'ipotesi che, nelle condizioni di reazione, esso subisca facilmente un riassestamento implicante la formazione di due legami NC e la rottura di un legame CC, secondo lo Schema:

Schema 7.

Lo Schema 7 è una rappresentazione piuttosto artificiosa di un processo che dovrebbe avvenire probabilmente in una sola fase: la suddivisione in tre stadi S_1, S_2, S_3 è stata fatta, come è d'uso nella chimica organica teorica, soltanto allo scopo di facilitarne l'analisi.

---

[11]) Per reazioni di questo tipo vedi fra gli altri: Treibs A. und Ott W. *Ueber die Umsetzung von Pyrrolen mit Isocyansauereestern*. Ann., **577**, 119 (1952).

Mumm O., Hinz H. und Diederichsen J. *Ueber das N-methyl-2-benzthiazolonmethid und das gewoehnlich als « Fischersche Base » bezeichnete N,3,3-trimethyl-2-indolinonmethid*. Ber., **73**, 2107 (1939).

Lo stadio S_1 rappresenta un classico stadio di trasposizione: l'azoto 4, dotato di una discreta basicità per appartenere a un gruppo ammidico in forma « enolica », si lega al carbonio 5, elettrofilo per la sua particolare posizione. Il carbonio 2, a sua volta influenzato da altri due raggruppamenti elettronegativi, attrae a sè la coppia di elettroni σ che aveva in comune con il carbonio 5.

Lo stadio S_2 e lo stadio S_3 rappresentano un tipico processo di ciclizzazione, favorito dal fatto che la carica negativa sul carbonio 2 è altamente localizzata, e perciò provoca il distacco dell'idrogeno dall'azoto 6.

Conclusione.

I meccanismi qui proposti per le reazioni tra chetenacetali e fenilisocianato si basano su un corredo di dati sperimentali specifici di carattere qualitativo, e per confermarli pienamente sarà naturalmente necessaria una ricerca chimico-fisica più approfondita. Tuttavia, data la loro generale concordanza con molte altre osservazioni su questi e su composti analoghi, riteniamo che essi costituiscano almeno una fondata ipotesi interpretativa delle reazioni oggetto della presente nota. A questo proposito, una parola va aggiunta sui composti dello Schema 7. L'ipotesi che si presenta più spontanea per la formazione del ciclo pirimidinico dal chetenacetale e dal fenilisocianato è l'addizione diretta, senza trasposizione, di una molecola di quest'ultimo al complesso XVIII. Tuttavia, abbiamo dovuto scartare questa ipotesi perchè non si sarebbe allora potuto spiegare come mai, di tutti i derivati del chetenacetale esaminati, solo quello senza sostituenti sull'atomo di carbonio α desse luogo a formazione del ciclo pirimidinico. Del resto, non sarebbe questo il primo esempio di una reazione che, a prima vista, sembrerebbe svolgersi in un modo molto semplice, e che invece avviene mediante un processo ben più complesso.

Ringraziamo il Dott. Roberto Moccia dell'Istituto di Chimica Generale per l'esecuzione e l'interpretazione degli spettri I.R.

Parte sperimentale

Reazione fra fenilisocianato e dimetilchetene dimetilacetale (VII): *1-fenil-3.3-dimetilazetinedione dimetilacetale* (VIII).

Si aggiungono gr. 5 (0,042 moli) di fenilisocianato a gr. 4,6 (0,04 moli) di dimetilchetene dimetilacetale (VII) [12]) e si riscalda la miscela omogenea

[12]) McElvain S. M. and Aldridge C. L. *Ketene acetals. XXX. Alkylation of dimethylketene dimethylacetal.* J. Am. Chem. Soc., **75**, 3990 (1953).

per 3 ore a 100-110°. Dopo 12 ore di riposo a temperatura ambiente, si distilla il liquido denso ottenuto; nelle teste passano il chetenacetale ed il fenilisocianato che non hanno reagito. Fra 130-137° a 0,5 mm. distillano 6,3 gr. (resa 68%) di un olio denso che immediatamente si rapprende in un solido cristallino incoloro solubile nei comuni solventi organici. Questo, purificato per ulteriore distillazione, bolle a 135-136° a 0,5 mm. e presenta P.F. 42-45°.

Analisi:					
	trov. %:	C 65,93	H 6,95	N 6,23	OCH_3 25,55
per $C_{13}H_{17}O_3N$	calc. %:	66,36	7,28	5,95	26,38

L'1-fenil-3,3-dimetilazetinedione dimetilacetale (VIII) è abbastanza stabile all'umidità atmosferica; per riscaldamento a ricadere per 5 ore in soluzione idrodiossanica si ottiene, con resa del 85%, l'anilide del dimetilmalonato di metile (X) [2]).

Per aggiunta di due volumi di HCl conc. al dimetilacetale (VIII), si ha immediata solubilizzazione del prodotto; poco dopo inizia a precipitare un solido bianco. Dopo 4 giorni si diluisce con poca acqua e si aggiunge Na_2CO_3 ben polverizzato fino a reazione alcalina; la soluzione alcalina viene estratta con etere, quindi acidificata con HCl conc. ed estratta con acetato di etile. Questi ultimi estratti riuniti, seccati e svaporati, lasciano separare, con resa del 60%, la monoanilide dell'acido dimetilmalonico (IX) [2]), Per evaporazione della soluzione eterea è possibile ottenere, con resa del 30 %, l'anilidoestere (X).

Il prodotto (VIII) non subisce alterazioni se viene sottoposto, in soluzione diossanica ed in presenza di nichel-Raney, ad una pressione di 30 Atm. di idrogeno per 10 ore a temperatura ambiente. In soluzione acetonica non decolora una soluzione diluita di $KMnO_4$.

Alcoolisi dell'acetale (VIII): *Anilide ortometilestere dell'acido dimetilmalonico* (XI).

L'azetinedioneacetale (VIII), in soluzione di metanolo anidro, riscaldato a ricadere per 3 ore o anche sottoposto ad una pressione di 30 Atm. di un gas inerte a temperatura ambiente, si trasforma, con resa quantitativa, in un solido bianco solubile nei comuni solventi organici, che, cristallizzato da etere di petrolio, si presenta in scaglie a P.F. 50,5-52°,5 e che non viene alterato se è riscaldato per tre ore a 100° ed a 15 mm..

Analisi:					
	trov. %:	C 63,02	H 7,86	N 5,41	OCH_3 35,10
per $C_{14}H_{21}O_4N$	calc. %:	62,90	7,92	5,24	34,94

L'anilide ortometilestere dell' acido dimetilmalonico (XI), così ottenuta,

per riscaldamento a ricadere per 3 ore in soluzione idrodiossanica si trasforma, con resa quantitativa, nell'anilido estere (X).

Reazione fra fenilisocianato e monoalchilchetenacetali: *Anilidi dei carbossi-alchilchetenaceli* (B_1).

Per aggiunta di 0,022 moli di fenilisocianato a 0,02 moli del chetenacetale in esame [II, IV o V [13], [14], [15]], si ha una reazione leggermente esotermica; per accelerare il processo si riscalda la miscela a 100-110° per 3 ore. Dopo 12 ore di riposo a temperatura ambiente, si distillano a bassa pressione il chetenacetale e l'isocianato che non hanno reagito; rimangono come residui dei liquidi densi, non cristallizzabili, che si decompongono alla distillazione e che sono facilmente idrolizzati dall'umidità atmosferica.

$R-C(=C(OCH_3)_2)-CO-NH-C_6H_5$			resa %
$R=CH_3$	$R'=C_2H_5$	non isolabile allo stato puro	75
$R=CH_2-CH_2-CH_3$	$R'=C_2H_5$	» » » » »	73
$R=CH_2-CN$	$R'=CH_3$	» » » » »	68

B l a n d a i d r o l i s i d e g l i a c e t a l i (B_1): *Anilidi degli alchilmalonati di alchile* (XII).

0,02 moli degli olii densi ottenuti dalla reazione precedente si sciolgono in 20 cm³ di una miscela diossano-acqua 4:1 e si tengono a ricadere per 5 ore. Per allontanamento della miscela idrodiossanica a bassa pressione si ottengono dei solidi bianchi che si seccano su porcellana porosa. I prodotti neutri ottenuti sono abbastanza solubili nei solventi organici, poco solubili in acqua.

---

13) McElvain S. M. and Mullineaux R. D. *Ketene acetals. XXVI. The preparation and properties of some ω-cyanoalkylketene acetals.* J. Am. Chem. Soc., **74**, 1814 (1952).

14) Walters P. M. and McElvain S. M. *Ketene acetals. VI. The preparation of ketene acetals from α-bromo-orthoesters.* J. Am. Chem. Soc., **62**, 1483 (1940).

15) McElvain S. M., Clarke R. L. and Jones G. D. *Ketene acetals. X. The elimination of hydrogen bromide from the acetals of α-bromoaldehydes. Isopropyl- and propylketene diethylacetal.* J. Am. Chem. Soc., **64**, 1969 (1942).

$R-CH-CO-NH-C_6H_5$ (CH con COOR′)	P.F.°C.	forma cristall. e solvente di cristall.	analisi trov. %	analisi calc.%	resa %
$R=CH_3$ $R'=C_2H_5$ [16]	59-62	aghi da etere di petrolio	C 65,60 H 7,16	65,14 6,83	65
$R=CH_2—CH_2—CH_3$ $R'=C_2H_5$	58-61	aghi da etere di petrolio	N 5,96	5,62	66
$R=CH_2—CN$ $R'=CH_3$	100-103	aghi da CCl_4	C 62,15 H 5,21 N 12,56 OCH_3 13,35	62,06 5,21 12,06 13,40	33

Azione dell'HCl conc. a freddo sugli acetali (B_1): *Monoanilidi degli acidi alchilmalonici* (XIII).

0,01 moli degli olii, ottenuti dalla reazione fra il fenilisocianato ed i chetenacetali (II), (IV) o (V), trattate con circa due volumi di HCl conc. lentamente passano in soluzione. Dopo 4 giorni, durante i quali dalle soluzioni cloridriche si separano dei solidi cristallini, si diluisce con poca acqua e si alcalinizza con Na_2CO_3 ben polverizzato. Le soluzioni alcaline, lavate con etere, vengono acidificate ed estratte con acetato di etile. Per evaporazione del solvente si ottengono solidi bianchi poco solubili in etere, etere di petrolio, CCl_4; abbastanza solubili in alcool, diossano, acetato di etile, acqua.

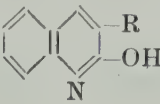
Le monoanilidi degli acidi metil- e propilmalonici, così ottenute, per riscaldamento alla temperatura di fusione si decompongono con sviluppo di CO_2 e formazione rispettivamente della propianilide e della valeranilide; per esterificazione con etanolo assoluto e HCl secco si trasformano, con buone rese, nei rispettivi anilido esteri.

La monoanilide dell'acido cianmetilmalonico per metilazione con diazometano si trasforma nell' anilide del cianmetilmalonato di metile a P.F. 100-103°.

---

[16]) Questo estere è stato descritto da COMANDUCCI E. e LOBELLO R. [*Azione dell'estere isosuccinico sopra anilina, p-toluidina e p-amminofenoli.* Gazz. Chim. Ital., **35**, II, 311 (1905)] come avente p.f. 173-174°, tuttavia l'analisi riportata fa pensare che il nostro sia un prodotto puro; lo stesso prodotto è stato ottenuto per esterificazione, con C_2H_5OH in ambiente cloridrico, dell'anilido-acido corrispondente che, per metilazine con CH_2N_2, si trasforma nell'estere metilico a p.f. 83-86° [SCHROETER G. Ber., **49**, 2740 (1916)]. Sorgono quindi dei dubbi sulla natura dell'estere a p.f. 173-174° descritto dagli autori citati.

$R-CH(COOH)-CO-NH-C_6H_5$	P.F.°C.	forma cristall. e solvente di cristall.	analisi trov. %	analisi calc. %	resa %
$R=CH_3$	164-166 dec. [17]				80
$R=CH_2-CH_2-CH_3$	148-150 dec.	aghi da $CHCl_3$	C 65,26 H 6,93 N 6,54	65,14 6,83 6,33	78
$R=CH_2-CN$	133-138 dec.	aghi da acqua	C 60,54 H 4,27	60,54 4,62	15

Idrogenazione catalitica degli acetali (B_1): *Acetali delle α-formilalchilacetanilidi* (XIV).

0,02 moli degli olii ottenuti dalla reazione fra il fenilisocianato ed i chetenacetali (IV) e (V) portate in soluzione con etanolo assoluto sono sottoposte a riduzione catalitica, a temperatura ambiente, sotto una pressione di 4 Atm. di idrogeno, in presenza di 2 gr. di nichel-Raney. Terminato l'assorbimento di idrogeno si filtra il catalizzatore e si allontana a bassa pressione il solvente. Si ottengono così prodotti a carattere neutro, insolubili in acqua, abbastanza solubili nei comuni solventi organici.

$R-CH(CH(OR')_2)-CO-NH-C_6H_5$		forma cristall. e solvente di cristall.	analisi trov. %		analisi calc. %	resa %
$R=CH_3$ $R'=C_2H_5$	P.E.°C 159-160 a 0,3 mm.		C H OC_2H_5	66,24 8,24 32,66	66,90 8,42 35,86	90
$R=CH_2-CH_2-CH_3$ $R'=C_2H_5$	P.F.°C 87,5-89,5	Aghi da etere di petrolio	C H N OC_2H_5	68,50 9,20 5,13 32,39	68,78 9,02 5,01 32,26	80

[17] WOLFF L. und GREULICH R. *Diazoanhydrid des Acetylacetons und Diazoaceton.* Ann., **394**, 44 (1912).

2-ossi-3-alchilchinoline (XV).

0,01 moli degli acetali (XIV) vengono spappolate in 3-4 cm^3 di HCl conc. Dopo 4 giorni si diluisce con acqua e si estrae con acetato di etile. La soluzione seccata e svaporata lascia separare un solido bianco, insolubile in acqua, negli acidi e negli alcali diluiti, poco solubile nei comuni solventi organici.

2-ossi-3-R-chinolina (R, OH, N)	P.F.°C	forma cristall. e solvente di cristall.	analisi			resa%
				trov. %	calc. %	
R=CH_3	234-235 [18]					71
R=CH_2—CH_2—CH_3	142-144	scaglie da diossano	C H N	77,02 7,09 7,58	76,97 7,00 7,48	90

1-fenil-4-alchil-pirazolone-5 (XVI).

0,01 moli degli acetali (XIV) e 0,013 moli di fenilidrazina cloridrato si solubilizzano a caldo in 25 cm^3 di alcool al 90% e si riscaldano a ricadere. Dopo 5 ore si allontana il solvente a bassa pressione, si riprende con acqua e si estrae ripetutamente con etere. Gli estratti eterei riuniti, vengono seccati su $MgSO_4$; per evaporazione del solvente si ottiene un solido bianco a carattere anfotero.

Per alcalinizzazione, dalla fase acquosa si separa la fenilidrazina, messa in eccesso, ed anilina che è stata identificata mediante reazione di diazotazione e copulazione.

---

[18]) ORNSTEIN G. *Darstellung und Verhalten der β-Methyl und β-Methyl-α-oxycinchoninsauere.* Ber., **40**, 1095 (1907).

R—CH——CO, >N—C_6H_5, CH==N	P.F.°C	forma cristall. e solvente di cristall.	analisi		resa %
			trov. %	calc. %	
R=CH_3	147-148 [19]				72
R=CH_2—CH_2—CH_3	139-142	prismi da diossano	C 71,05 H 6,84 N 13,73	71,26 6,98 13,85	63

Gli spettri I. R., riportati nella presente nota, sono stati eseguiti con uno spettrografo Perkin-Elmer, mod. 13C a doppio raggio, equipaggio con un prisma di LiF nella zona 3600-2800 cm^{-1} e con un prisma di NaCl nella zona 2000-6000 cm^{-1}.

Le sostanze sono state esaminate sotto forma di film (fra due finestre di NaCl) allo stato liquido o solido.

Napoli, Istituto di Chimica Organica dell'Università, giugno 1959.

Riassunto. — A proseguimento della nota III, dove sono riportati alcuni risultati sulla reazione fra chetenacetali e fenilisocianato, sono stati studiati due problemi: *a*) l'esistenza, nei prodotti ottenuti dalla reazione fra chetenacetali α-sostituiti e fenilisocianato, di un legame fra l'atomo di azoto e l'atomo di carbonio acetalico; b) il meccanismo che permette di chiarire l'eccezionale comportamento del chetenacetale non sostituito. Si è giunti alle seguenti conclusioni: *a*) i chetenacetali α-monosostituiti reagiscono con fenilisocianato portando ad una struttura aperta anilidica, mentre i chetenacetali α-bisostituiti portano ad una struttura azetinedionica; *b*) la formazione del derivato pirimidinico dalla reazione fra il chetenacetale ed il fenilisocianato probabilmente procede attraverso la trasposizione di un composto intermedio del tipo dianilide.

Per giungere a queste conclusioni sono state effettuate parecchie nuove reazioni del tipo indicato, ed è data un'analisi dettagliata del loro meccanismo.

Summary. — Following the lines of part III, where some results about reactions of ketene acetals and phenylisocyanate were reported, two problems are studied: *a*) the exi-

---

[19]) Michael A. *Ueber Formyl-essigester und α-Formyl-propionsauereester.* Ber., **38**, 2104 (1905).

stence, in the products obtained in reactions of α-substituted ketene acetals with phenylisocyanate, of a bond between the nitrogen atom and the acetalic carbon atom; *b*) the mechanism according to which the exceptional behaviour of unsubstitued ketene acetal, already reported in part III, can be explained. The following conclusions are derived: *c*) for all α-monosubstituted ketene acetals, an open anilido-structure is formed during reaction with C_6H_5NCO, while for α-disubstituted ketene acetals an azetinedionic structure is the only possibility; *b*) the formation of a pirimidino derivative from ketene acetal and phenylisocianate probably takes place through the rearrangement of an intermediate compound of the dianilido type.

To derive these conclusions, several new reactions of the type indicated have been carried out, and a detailed analysis of their mechanism is given.

Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.

Nota VI. - Zeolitizzazione delle pomici e delle "pozzolane" del Vesuvio.

Nota del prof. **Riccardo Sersale**, *presentata dal socio* **G. Malquori**

(Adunanza del dì 6 giugno 1959)

In una precedente nota [1]) si è dato conto dei risultati ottenuti sottoponendo a trattamento idrotermale un vetro omogeneo ottenuto per fusione e successiva tempra di un campione di lava del Vesuvio (leucotefrite). Ho creduto utile completare le indagini condotte a partire da prodotti del Vesuvio così come ho fatto per quelli del vulcanismo flegreo ed ho rivolto la mia attenzione anche alle pomici ed alle « pozzolane » vesuviane, studiando il comportamento di questi materiali naturali allorchè sottoposti agli stessi trattamenti che avevo adoperato per l'ossidiana artificiale da me preparata, allo scopo di controllare i risultati della precedente ricerca e porre in risalto eventuali differenze.

Dell'assieme delle indagini, do conto in quel che segue.

Devo anzitutto ricordare che il materiale piroclastico, incoerente, che ha preso origine dalle eruzioni del Vesuvio non è da considerarsi come una vera e propria pozzolana, in quanto questa denominazione spetta a prodotti piroclastici i quali, derivando da eruzioni a carattere prevalentemente esplosivo, hanno subìto un'energica tempra che ha reso questi materiali ricchi di sostanza vetrosa, dotati di una particolare instabilità e pertanto altamente reattivi.

La « pozzolana » vesuviana, invece, come più avanti dirò e come del resto è stato evidenziato da precedenti studiosi [2]), è costituita da minerali isolati e brandelli di rocce, più o meno cementate da sostanza cineritica.

Si tratta pertanto, nell'assieme, di materiale quasi completamente cristallino, la cui attività « pozzolanica » è praticamente trascurabile, come

---

1) Sersale R. *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* Nota II. *Zeolitizzazione di ossidiane leucotefritiche artificiali.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 154-166. Napoli, 1959.

2) Penta F. *Osservazioni petrografiche su di una pozzolana del Vesuvio (« pozzolana di fuoco »).* Bull. Volcan., VII, pp. 117-120. Napoli, 1934.

mostra il saggio di « pozzolanicità » [3]) che ho eseguito a partire dal campione di « pozzolana » vesuviana in istudio, con le stesse modalità con le quali ho saggiato altri materiali a comportamento « pozzolanico » [4]). Termine di paragone è la pozzolana flegrea. Come mostra la tab. 1 che riassume i valori numerici ottenuti con il saggio, valori che compaiono anche nel grafico in fig. 1, il cemento « pozzolanico » preparato impiegando la « pozzolana » del Vesuvio dà — con le modalità ed alla scadenza che il saggio prevede — una soluzione di contatto che è ancora sovrassatura di calce, mentre la pozzolana flegrea dà, in identiche condizioni, una soluzione di contatto sottosatura, in accordo con la sua alta attività fissatrice della calce.

TABELLA 1.

Saggio di « pozzolanicità ».

	OH (millimoli/litro)	CaO (millimoli/litro)
Clinker/« pozzolana » vesuviana	65,83	9,80
Clinker/pozzolana del 2° periodo flegreo	63,81	4,35

(Miscela al 65% di clinker di Portland ed al 35% di materiale ad azione « pozzolanica », entrambi passanti al vaglio di 10.000 maglie/cmq).

* * *

I campioni che ho sottoposto ad indagine sono stati da me reperiti — con il valido aiuto del Prof. Renato Sinno dell'Istituto di Mineralogia della Università di Napoli — nelle località appresso indicate:

Campione N. (1). Pomici bianche. Prelevate nella Palestra di Pompei (Scavi), dove ancora è possibile raccoglierne in buon numero. Dette pomici

---

[3]) Fratini N. *Ricerche sulla calce d'idrolisi nelle paste di cemento.* Nota II: *Proposta di un saggio per la valutazione chimica dei cementi pozzolanici.* Annali di Chimica, XL, pp. 461-469. Roma, 1950.

[4]) Sersale R. *Indagini intorno alla genesi del « tufo giallo napoletano ».* Annali di Chimica, IL, pp. 1111-1119. Roma, 1959.

— Malquori G. e Sersale R. *Analogie costituzionali fra il « trass » renano ed il tufo giallo napoletano.* Ind. Ital. Cem., XXIX, n. 5, pp. 115-121. Roma, 1959.

bianche, infatti, costituiscono un prodotto dell'eruzione vesuviana dell'anno 79 d.C., la quale, stando alla descrizione che ne fa PLINIO il Giovane nella lettera a TACITO [5]), è stata a carattere esplosivo, pur senza raggiungere — come lasciano presumere le caratteristiche dei prodotti eruttati — quell'inten-

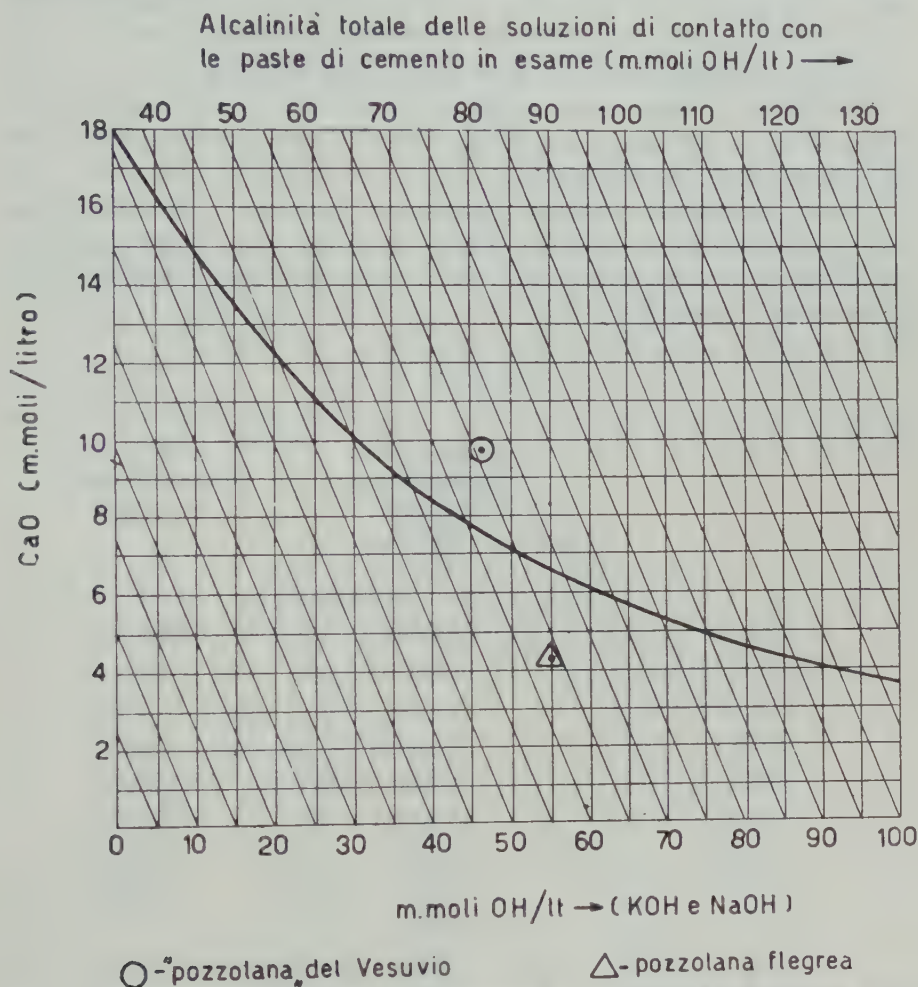



Fig. 1. — Rappresentazione dei risultati del saggio di « pozzolanicità » di cui alla tab. 1.

sità che è propria dei vulcani del distretto flegreo. Fra i prodotti delle numerose eruzioni successive del Vesuvio, non risulta che siano da annoverarsi anche le pomici.

Campione N. (2). « Pozzolana » semicoerente di color grigio-giallastro della formazione ai margini dell'autostrada Napoli-Pompei. Località di prelevamento: a circa 1 km. dal bivio di Ercolano, procedendo verso Pompei.

---

[5]) PLINIO. *Epist.* VI, XVI.

La composizione mineralogica del campione di pomici in istudio (campione N. 1), corrisponde a quella data da E. Narici [6]) per le pomici bianche di Pompei (Villa dei Misteri) e pertanto rimando alla memoria originale, limitandomi qui a far risultare che fra gli individui cristallini, ancora distintamente riconoscibili al microscopio, contenuti nella pasta vetrosa, si riscontrano quelli di leucite, in accordo con i risultati dell'indagine roentgenografica da me eseguita e della quale dirò nel corso della nota.

I cristalli di leucite, riconoscibili al microscopio, si presentano a contorno netto; mancano gli scheletri cristallini di leucite, caratteristici, invece, dei materiali piroclastici romani.

In tab. 2 riporto poi l'analisi chimica che ho eseguito sul campione di pomici del Vesuvio che è servito alla presente ricerca e quella che il Narici dà per le pomici bianche di Pompei da lui studiate, analisi che tolgo dalla memoria originale [7]).

TABELLA 2.

	Pomici bianche Palestra Pompei % sul secco a 105°C	Pomici Pompei (Villa dei Misteri). An. Narici %
SiO_2	52,44	53,46
$Al_2O_3(+TiO_2+P_2O_5)$	21,12	23,18
Fe_2O_3	1,81	2,11
FeO	0,99	0,95
MgO	0,50	0,60
CaO	3,70	3,76
Na_2O	6,44	5,49
K_2O	9,48	8,61
CO_2	0,34	—
Cl_2	0,61	0,44
H_2O^+	3,04	0,44
H_2O^-	assente	0,87
	100,47	99,91
$—O/Cl_2$	0,14	0,10
	100,33	99,81

[6]) Narici E. *Contributo alla petrografia chimica della provincia magmatica campana e del M. Vulture.* Zeitschr. fur Vulkan., XIV, pag. 228. Berlino, 1932.

[7]) Narici E. L. c. a nota [6]), pag. 232.

Dal raffronto delle due analisi può rilevarsi una notevole analogia costituzionale fra i due campioni di pomici studiati. La discordanza più sentita concerne il tenore di acqua combinata, che è indizio di una minor freschezza del campione di pomici da me raccolto, rispetto a quello analizzato dal NARICI.

Per quanto attiene alla « pozzolana » del Vesuvio, l'indagine ottica eseguita sul campione in esame (cfr. tav. I.) mostra che sono presenti abbondanti scorie cementate da cenere, che mancano le pomici e che sono presenti frammenti abbondanti di cristalli di pirosseno. La parte vetrosa è limitata al materiale cineritico che cementa le scorie di varia natura e che per lo più rende il materiale semicoerente. Da osservare che le cavità delle scorie sono assai spesso riempite di calcite, indice di un'alterazione piuttosto sentita cui il materiale originario è andato soggetto. Detta calcite, unitamente al materiale cineritico, compartecipa alla cementazione delle scorie.

In tab. 3 riporto la composizione chimica del campione di « pozzolana » in istudio.

TABELLA 3.

« Pozzolana » del Vesuvio

(percentuale sul secco a 105°C)

SiO_2	41,52
$Al_2O_3(+TiO_2+P_2O_5)$	16,61
Fe_2O_3	4,21
FeO	1,65
MgO	3,37
CaO	15,03
Na_2O	3,53
K_2O	4,71
CO_2	7,79
Cl_2	0,35
H_2O^+	1,60
	100,37
$-O/Cl_2$	0,08
	100,29

Se si fa astrazione dal calcio, presente come carbonato, può constatarsi che la composizione chimica della « pozzolana » in istudio non si discosta troppo da quella della lava (Vesuvite) [8]).

Tanto sul campione di pomici, quanto su quello di « pozzolana », ho eseguito le analisi: termoponderale e roentgenografica.

Come mostrano le figg. 2 e 3 e la tav. II, che appresso discuterò, esse sono in accordo con i risultati delle analisi: ottica e chimica.

* * *

ZEOLITIZZAZIONE DELLE POMICI.

Ho iniziato col sottoporre le pomici in istudio, convenientemente polverizzate, a trattamento idrotermale alla pressione ∽ 60 kg/cmq, alla temperatura di 280°C, adoperando l'idrossido di potassio all'1% come soluzione di contatto. In tab. 4 riporto la composizione chimica del solido a fine esperienza, la quale mostra che, a seguito del trattamento idrotermale, il tenore di acqua stabilmente fissata dal materiale di partenza ha subìto un leggero incremento.

TABELLA 4.

Pomici bianche, dopo trattamento idrotermale a p = ∽ 60 kg/cmq; t = ∽ 280°C, in presenza di sol. KOH 1%.

(percentuale sul secco a 105°C)

SiO_2	51,99
$Al_2O_3(+TiO_2+P_2O_5)$	20,68
Fe_2O_3	1,62
FeO	0,43
MgO	0,47
CaO	3,32
Na_2O	5,38
K_2O	10,14
H_2O^+	5,69
	99,72

---

[8]) SCHERILLO A. *Le ricerche petrografiche sui prodotti attuali del Vesuvio compiute nell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Napoli.* Bull. Volcan., 2, X, pp. 117-124. Napoli, 1950.

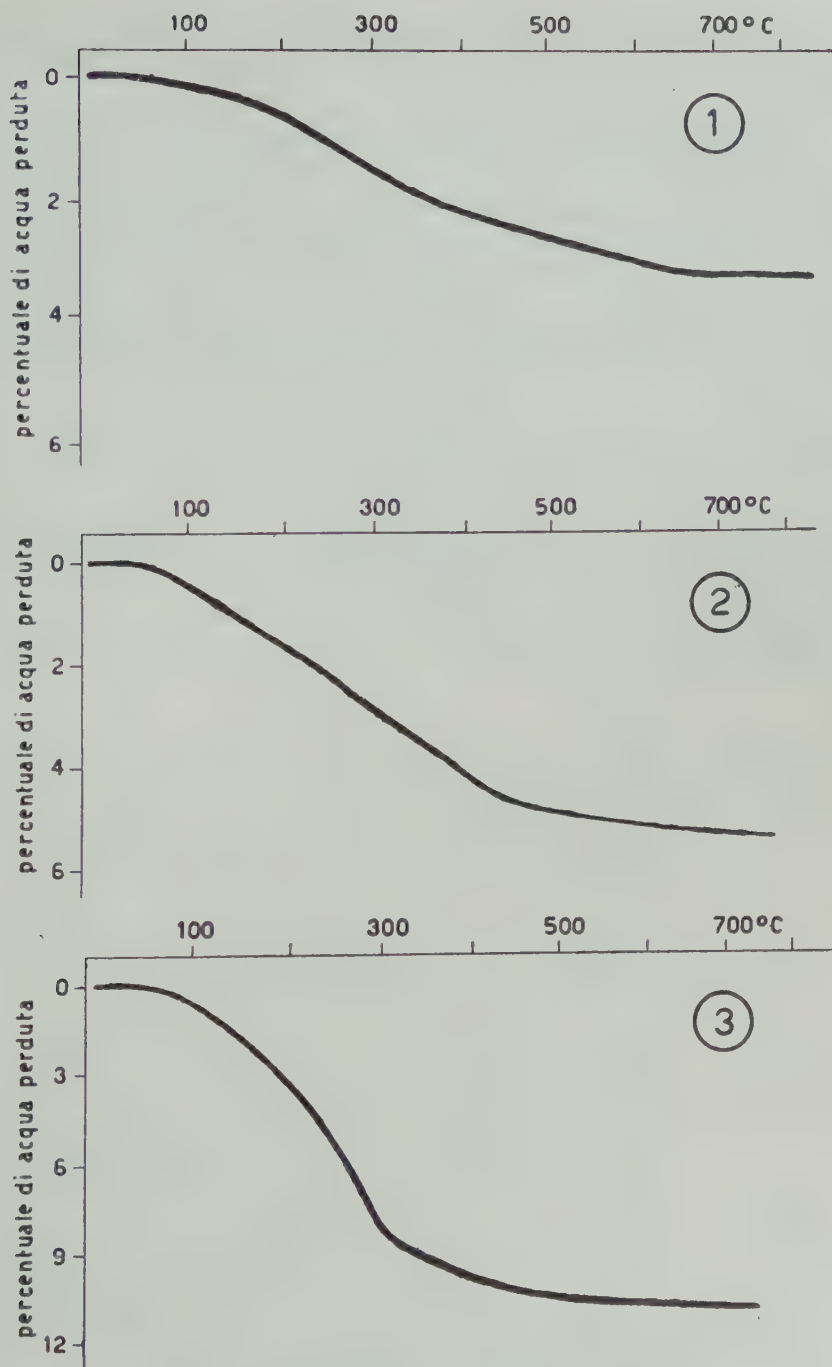



Fig. 2. — Diagrammi perdita di peso/temperatura.

(1) Pomici bianche (Palestra Pompei).
(2) Le stesse, dopo tratt. idroter. a p = ∽ 60 kg/cm²; t = ∽ 280°C, soluz. di contatto: KOH 1 %.
(3) Ossidiana artificiale ricavata per fusione e tempra delle pomici bianche, dopo tratt. idroter. nelle identiche condizioni di cui al diagramma (2).

Per gli altri costituenti non si registrano variazioni di rilievo, salvo un leggero aumento del titolo di potassio ed in corrispondenza una diminuzione di quello di sodio.

L'analisi termo-ponderale del solido in parola, riportata in fig. 2, diagramma n. 2, mostra che l'espulsione dell'acqua per effetto del trattamento termico, avviene con andamento uniforme, e senza discostarsi troppo da quello che presenta il materiale tal quale (cfr. fig. 2, diagramma n. 1).

L'indagine roentgenografica eseguita sul medesimo solido dimostra, però, che al trattamento idrotermale si accompagna un processo di analcimizzazione delle pomici di partenza *). Come infatti mostra la tav. II, il dif-

TABELLA 5.

Analcime (Isola dei Ciclopi, Catania)		Pomici bianche sottoposte a trattamento idrotermale a p = ∽ 60 kg/cmq; t= ∽ 280°C; in presenza di soluz. KOH 1%		Leucite (Vesuvio)	
Intensità	d in Å	Intensità	d in Å	Intensità	d in Å
m	6,27	d	6,22		
ff	5,60	fl	5,58	ff	5,37
m	4,87	d	4,87		
mf	3,81	md	3,79		
		d	3,62	md	3,62
ff	3,42	ff	3,41	f	3,43
		f	3,26	ff	3,26
f	2,92	f	2,91	f	2,93
		d	2,80	f	2,83
m	2,69	dl	2,64	mf	2,64
m	2,51	d	2,49		
		md	2,36	f	2,36
		d	2,14	m	2,13
m	1,90	d	1,89		
mf	1,74	m	1,74	md	1,72
		d	1,66	f	1,66

ff = fortissima; f = forte; fl = forte larga; mf = media forte; m = media; md = media debole; d = debole; dl = debole larga.

*) Già in precedenti lavori ho riscontrato un processo di analcimizzazione in ambiente potassico di materiali vetrosi a moderato contenuto di sodio ed ho aggiunto che mi propongo di studiare il fenomeno con la dovuta compiutezza.

frattogramma delle pomici bianche tal quali consente di rilevare la presenza delle sole righe principali dello spettro della leucite [cfr. diffrattogramma (*b*) con (*a*)], mentre il diffrattogramma del solido ottenuto con il trattamento idrotermale nelle condizioni più sopra riportate mostra una sensibile analogia con lo spettro dell'analcime [cfr. diffrattogramma (*c*) con (*d*)] e ad un attento esame (vedi tab. 5) rivela la presenza delle righe principali di quello spettro accanto — e talvolta necessariamente sovrapposte — alle righe principali dello spettro della leucite. Queste ultime risultano poi rafforzate per effetto del trattamento idrotermale.

Poichè questo comportamento è in disaccordo con i risultati di una mia precedente esperienza idrotermale condotta, in identiche condizioni, a partire da un'ossidiana artificiale preparata per fusione e successiva tempra della lava del Vesuvio, la quale esperienza, come ho riferito nella citata nota [9]), conduceva invece all'herschelitizzazione del vetro di partenza, ho creduto utile ripetere lo stesso trattamento idrotermale non più sulle pomici bianche tal quali, bensì sul materiale altamente vetroso ottenuto attraverso la loro fusione e tempra, operando sempre con le solite modalità. Come è ovvio, mi sono assicurato che la composizione chimica delle pomici bianche non subisse troppo sensibili variazioni per effetto del trattamento termico:

TABELLA 6.

Ossidiana artificiale ottenuta per fusione e tempra delle pomici (cfr. tab. 2)

(percentuale sul secco a 105°C)

SiO_2	54,46
$Al_2O_3(+TiO_2+P_2O_5)$	23,48
Fe_2O_3	0,54
FeO	1,86
MgO	0,44
CaO	4,00
Na_2O	5,95
K_2O	8,71
H_2O^+	0,47
	99,91

[9]) Sersale R. L. c. a nota [1]), p. 156.

in tab. 6. riporto la composizione del vetro che ho ottenuto e sul quale ho sperimentato.

Dal raffronto fra le tab. 6. e 2. risulta evidente che le variazioni nella composizione chimica delle pomici bianche per effetto del trattamento di fusione e tempra sono pressocchè trascurabili.

L'ossidiana artificiale così ottenuta è stata da me sottoposta anche ad analisi roentgenografica e questa indagine mi ha assicurato dell'assoluta vetrosità del materiale trattato.

A partire da questo vetro, convenientemente polverizzato, ho ripetuto il trattamento idrotermale nelle identiche condizioni nelle quali avevo cimentato le pomici tal quali e sul solido ottenuto a fine esperienza ho effettuate le consuete indagini che appresso riporto.

TABELLA 7.

Ossidiana artificiale ottenuta per fusione e tempra delle pomici bianche, dopo trattamento idrotermale a p = ∽ 60 kg/cmq; a t = ∽ 280°C. in presenza di KOH 1%.

SiO_2	49,63
$Al_2O_3(+TiO_2+P_2O_5)$	20,06
Fe_2O_3	1,38
FeO	0,51
MgO	0,33
CaO	3,36
Na_2O	4,02
K_2O	10,98
H_2O^+	9,55
	99,82

Dalla tab. 7 risulta evidente il quantitativo di acqua, ora assai più alto, che il materiale ha fissato stabilmente e che viene espulso in modo del tutto regolare per trattamento termico, come mostra la fig. 2, diagramma n. 3.

Le altre variazioni più significative che l'analisi denunzia sono, come al solito, la diminuzione del titolo di silice e gli spostamenti nel tenore di alcali.

L'indagine roentgenografica sul materiale di cui alla tab. 7 mostra poi

che a seguito del trattamento idrotermale l'ossidiana di partenza si è zeolitizzata ad herschelite (cfr. tav. II, lettere (*g*) ed (*h*) e tab. 8).

TABELLA 8.

Herschelite di Aci Castello		Ossidiana dalle pomici bianche, dopo trattamento idrotermale a p= ∽ 60 kg/cmq; t= ∽ 280°C; KOH 1%	
Intensità	d in Å	Intensità	d in Å
mf	9,42	m	9,45
mf	7,15	md	7,17
ml	5,45	mdl	5,49
f	5,02	mf	5,07
f	4,37	f	4,39
mf	4,16	—	—
ml	3,52	dl	3,56
—	—	mf	3,30
ff	3,18	f	3,19
ff	2,94	f	2,96
m	2,69	md	2,71
m	1,72	md	1,74

ff = fortissima; f = forte; mf = media forte; m = media; ml = media larga; md = media debole; mdl = media debole larga; d = debole.

Il risultato è ora in pieno accordo con quello ottenuto in identiche condizioni a partire dall'ossidiana ricavata per fusione e tempra della vesuvite e la diversità di comportamento precedentemente registrata sperimentando sulle pomici bianche tal quali, può interpretarsi ricordando i risultati delle osservazioni ottiche eseguite sulle pomici bianche tal quali, osservazioni che hanno rilevato la probabile esistenza di innumerevoli microliti di leucite nel vetro pomiceo, tali da giustificare il diffrattogramma di raggi X [cfr. tav. II lettere (*b*) ed (*a*)] il quale mostra chiaramente la presenza delle principali righe dello spettro di questo minerale.

Sembra logico pertanto pensare che a partire da un materiale della composizione mineralogica sopra descritta, il risultato essenziale della reazione idrotermale — anche in ambiente assai debolmente potassico, stante il non trascurabile quantitativo del sodio di costituzione delle pomici e la

relativa mobilità che esso acquista per effetto della temperatura — sia la analcimizzazione della leucite, processo che peraltro risulta possibile, come è noto [10]), anche per semplice scambio di ioni, purchè la soluzione di cimento sia convenientemente scelta.

Se invece al medesimo trattamento idrotermale vien sottoposto un materiale di composizione chimica pressocchè identica ma altamente vetroso, nel quale cioè sono scomparsi gli innumerevoli individui cristallini di leucite, in identiche condizioni fisiche e di ambiente sussistono tutte le premesse — come risulta da precedenti lavori — perchè possa conseguirsi la herschelitizzazione del vetro originario quale risultato principale del trattamento idrotermale.

* * *

I risultati fin qui esposti si accordano con quelli della prova di valutazione della capacità di scambio basico eseguita con le stesse modalità de-

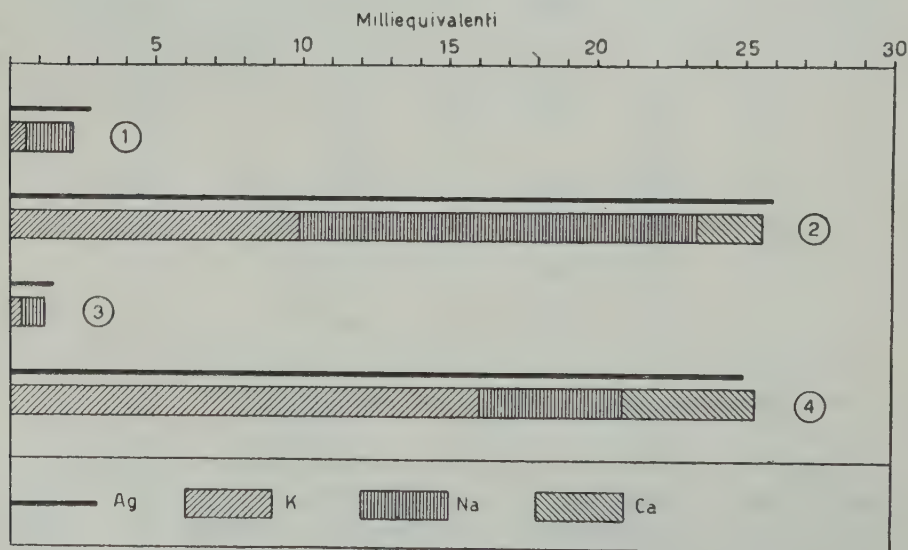



Fig. 3. — Rappresentazione dei risultati dello scambio basico.
(I numeri in circoletto individuano il materiale di cui alla tab. 9).

scritte in una precedente nota [11]). In tab. 9 sono riportati i rilievi sperimentali ed in fig. 3 vien data la rappresentazione grafica dei risultati analitici.

---

10) Eitel W. *The physical chemistry of the silicates.* University of Chicago Press, p. 1019. Chicago, 1954.

11) Sersale R. *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXV, p. 198. Napoli, 1958.

TABELLA 9.

Capacità di scambio basico con soluzione di $AgNO_3$ (N/10 circa)

	Materiali di partenza	Milliequivalenti di Ag rimossi dalla soluzione	Milliequivalenti passati nella soluzione			Totale milliequivalenti scambiati
			K	Na	Ca	
(1)	Pomici bianche, tal quali	2,89 °)	0,64	1,51	—	2,15
(2)	(1), dopo tratt. idroter. a p = ∽ 60 kg/cmq; t = ∽ 280°C; KOH 1%.	26,0	9,87	13,49	2,28	25,64
(3)	Ossidiana artificiale ottenuta per fusione e tempra delle pomici bianche.	1,53	0,32	0,96	—	1,28
(4)	(3), dopo tratt. idroter. a p = ∽ 60 kg/cmq; t = ∽ 280°C; KOH 1%.	24,95	16,10	4,79	4,52	25,41

°) Il valore, insolitamente più alto, dei milliequivalenti di Ag rimossi rispetto a quelli passati nella soluzione, è da attribuirsi alla presenza dei bassi quantitativi di cloro nelle pomici (cfr. analisi chimica in tab. 1).

Si noti la differenza dei valori dei milliequivalenti di K passati nella soluzione per le esperienze (2) e (4) (cfr. tab. 9), in accordo con i risultati dell'indagine roentgenografica.

Zeolitizzazione della « pozzolana » del Vesuvio.

Trattandosi di materiale assai povero di frazione vetrosa ho creduto utile limitare ad una soltanto le esperienze idrotermali ed ho lavorato solo a pressione moderata ed in presenza di soluzione di NaOH all'1%.

In tab. 10 riporto la composizione chimica del solido ottenuto sottoponendo a trattamento idrotermale la « pozzolana » di cui alla tab. 3 ed alla tav. I, nelle suddette condizioni.

TABELLA 10.

« Pozzolana » del Vesuvio sottoposta a trattamento idrotermale a p = ∽ 60 kg/cmq; t = ∽ 280°C, in presenza di NaOH all'1%.

(percentuale sul secco a 105°C)

SiO_2	41,37
$Al_2O_3(+TiO_2+P_2O_5)$	16,27
Fe_2O_3	4,09
FeO	1,71
MgO	3,11
CaO	14,30
Na_2O	5,00
K_2O	3,39
CO_2	7,08
H_2O^+	3,84
	100,16

Come mostra la tab. 10, la composizione del solido a fine esperienza non è gran chè variata rispetto a quella del materiale tal quale (cfr. tab. 3). Si registra infatti una leggera diminuzione del titolo di calcio e di potassio ed in corrispondenza un aumento del titolo di acqua e di sodio.

In fig. 4 è riportato il diagramma termo-ponderale del campione di « pozzolana » tal quale [n. (4)] e dopo il trattamento idrotermale di cui alla tab. 10 [diagramma (5)].

Entrambi i diagrammi presentano una cospicua perdita di peso che inizia intorno ai 700°C e che è da attribuirsi alla decarbonatazione della calcite [12]) contenuta nella « pozzolana » originaria e passata inalterata al trattamento idrotermale effettuato.

La differenza più significativa fra i due diagrammi è da ricercarsi nella leggera variazione di pendenza che si registra per la curva n. 5 alla temperatura di circa 200°C e che denunzia una perdita di peso localizzata nell'intervallo di temperatura 200 ÷ 400°C.

Detta perdita di peso è da attribuirsi all'acqua stabilmente fissata dalla « pozzolana » per effetto del trattamento idrotermale.

---

[12]) SERSALE R. *Indagini sul comportamento termico delle rocce calcaree.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XX, pp. 245-256. Napoli, 1953.

Lo spettrogramma di raggi X del solido a fine esperienza, riportato in tav. II alla lettera (*f*) accanto a quello della « pozzolana » tal quale [tav. II, lettera (*e*)], lascia infatti agevolmente riconoscere la presenza delle righe prin-

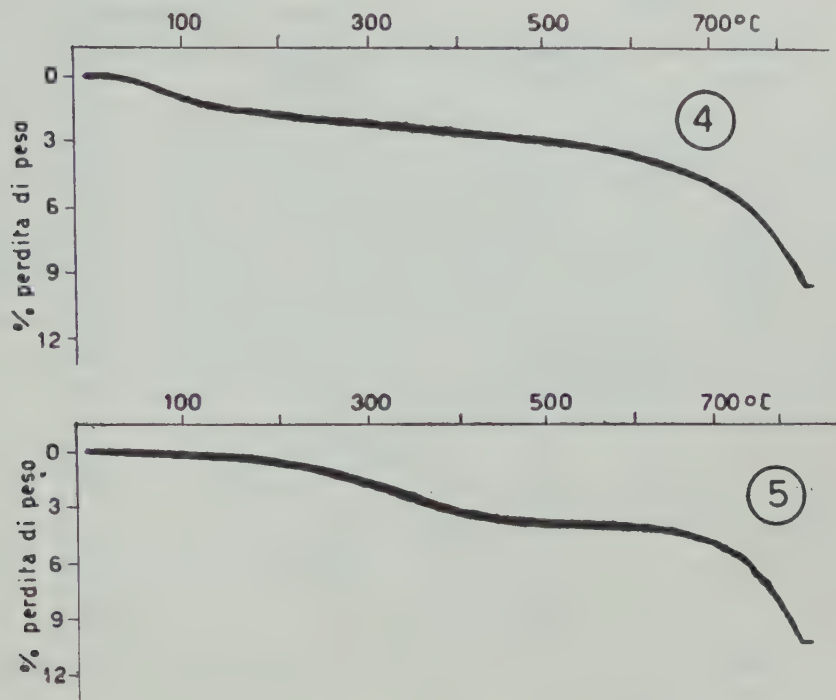



Fig. 4. — Diagrammi perdita di peso/temperatura.

(4) « Pozzolana » del Vesuvio (Autostrada Napoli-Pompei).
(5) La stessa, dopo tratt. idroter. a p = ∽ 60 kg/cm²; t = ∽ 280°C; soluz. di contatto: NaOH 1%.

cipali dello spettro dell'analcime (cfr. tab. 11), fra le altre, numerose, dei costituenti cristallini della « pozzolana » non trattata. Questo risultato è in accordo con i dati analitici (cfr. tab. 10) che denunziano un incremento del titolo di acqua stabilmente fissata pari a circa il doppio di quello della « pozzolana » tal quale e con il comportamento del solido alla demolizione termica [cfr. fig. 4, n. (5)].

Non ho creduto utile controllare anche questa volta i risultati dell'esperienza idrotermale a mezzo della valutazione della capacità di scambio basico, a causa della presenza di notevoli quantitativi di calcite, tanto nella « pozzolana » tal quale, quanto nel solido ottenuto zeolitizzando detta « poz-

TABELLA 11.

Analcime (Isola dei Ciclopi, Catania)		Pozzolana del Vesuvio, dopo trattamento idrotermale a p= ∽ 60 kg/cmq; t=∽ 280°C, in presenza di sol. NaOH 1%	
Intensità	d in Å	Intensità	d in Å
m	6,27	d	6,28
ff	5,60	f	5,64
m	4,87	d	4,89
mf	3,81	d	3,82
ff	3,42	f	3,44
		f	3,03
f	2,92	mf	2,93
m	2,69	d	2,70
m	2,51	md	2,52
m	1,90	d	1,91
mf	1,74	d	1,75

ff = fortissima; f = forte; mf = media forte; m = media; md = media debole; d = debole.

zolana », e ciò per gli inconvenienti che si riscontrano in tali condizioni e che ho segnalato in un mio precedente lavoro [13]).

* * *

L'assieme delle risultanze sperimentali converge nell'indicare che il trattamento idrotermale delle pomici bianche vesuviane, a pressione e temperatura moderata (30÷60 kg/cmq, 235÷280°C) ed in ambiente debolmente alcalino (soluz. all'1%) tanto per soda quanto per potassa, comporta la loro analcimizzazione.

Se ad identico trattamento si sottopone il vetro omogeneo ricavato dalle stesse pomici bianche attraverso fusione e successiva tempra, nelle mede-

---

[13]) SERSALE R. *Sulla natura zeolitica del tufo « lionato »*. Nota II. *Risultati dell'esame di altri campioni provenienti dalla regione vulcanica dei Colli Albani*. Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 206-221. Napoli, 1959.

sime condizioni fisiche ed in ambiente debolmente alcalino per potassa, il prodotto della reazione idrotermale è invece: l'herschelite.

La diversità di comportamento è da attribuirsi alla presenza nelle pomici vesuviane di cristallini di leucite e, probabilmente, di numerosi microliti — come può presumersi dall'indagine roentgenografica — distribuiti nel vetro pomiceo.

I risultati sono pertanto in accordo con quelli di una precedente ricerca [14]).

Se il trattamento idrotermale nelle condizioni sopra riportate lo si esegue a partire dalla « pozzolana » del Vesuvio, lo spettrogramma del solido ottenuto lavorando in ambiente sodico, consente di rilevare, fra le altre, anche la presenza delle righe principali dello spettro dell'analcime. L'eterogeneità della « pozzolana », il suo alto contenuto di minerali isolati e brandelli di rocce, costituisce però un ostacolo al processo di zeolitizzazione e pertanto non si è creduto utile di insistere con i trattamenti.

L'analcime, quale prodotto della reazione idrotermale nelle condizioni di cui sopra, prende origine dalla leucite e dagli inclusi leucititici presenti nella « pozzolana » di partenza e, presumibilmente, dal velo di sostanza cinerea che avvolge i frammenti cristallini.

Ringrazio il Prof. SCHERILLO per l'aiuto ed i consigli che mi ha dati in occasione della presente ricerca.

Napoli, Istituto di Chimica Industriale dell'Università, maggio 1959.

RIASSUNTO. — Vien dato conto dei risultati ottenuti sottoponendo a trattamento idrotermale, in determinate condizioni, un campione di pomici bianche ed uno di « pozzolana » del Vesuvio, dei quali è stata preventivamente studiata la composizione mineralogica e chimica. Per la « pozzolana », in accordo con le deduzioni dell'indagine ottica, viene anche confermata la sua assai scarsa virtù idraulica.

Le pomici bianche sono risultate zeolitizzabili ad *herschelite*, in appropriate condizioni, qualora si provveda attraverso fusione e tempra a renderle altamente vetrose; il prodotto tal quale, a causa della probabile presenza di innumerevoli microliti di leucite disseminati nel vetro pomiceo, si *analcimizza* anche in ambiente debolmente alcalino per potassa (sol. all'1%), in virtù del suo non trascurabile contenuto di sodio.

Le « pozzolane », inoltre, a causa del loro alto contenuto di minerali isolati e brandelli di rocce, sono da considerarsi un materiale stabile e pertanto dotato di scarsa reattività ad attacchi per parte di agenti chimici in genere.

Il trattamento idrotermale, in adatte condizioni comporta tuttavia la loro *analcimizzazione* per effetto della presenza di leucite e di inclusi leucititici in esse contenuti.

---

[14]) SERSALE R. L. c. a nota [1]).

SUMMARY. — An account of the results obtained by submitting to hydrothermal treatment white pumices and « pozzolana » of the Vesuvius, after a brief study of their mineralogical composition, has been given by the author.

Vesuvius « pozzolanas » have shown very poor « pozzolanic activity », according to optical investigation.

It has been demonstrated that it's possible to converte white pumices to the substance of *herschelite*, by means of hydrothermal treatment, only when pumices have been previously transformed in an high glassy substance by melting and tempering them. Natural pumices, because of the very small leucite crystals, very likely distributed in the pomiceous glass, are converted to *analcite* by hydrothermal reaction carried out in the presence of KOH 1% solution, too, owing to their sensible sodium contents.

Vesuvius « pozzolanas », on account of their high contents of isolated minerals and rock shred, are to be considered a very stable material, therefore endowed with very low reactivity toward chemical agents.

In proper conditions is nevertheless possible to convert these « pozzolanas » to the substance of *analcite*: owing to their contents of leucite crystals and of leucititic inclusions.

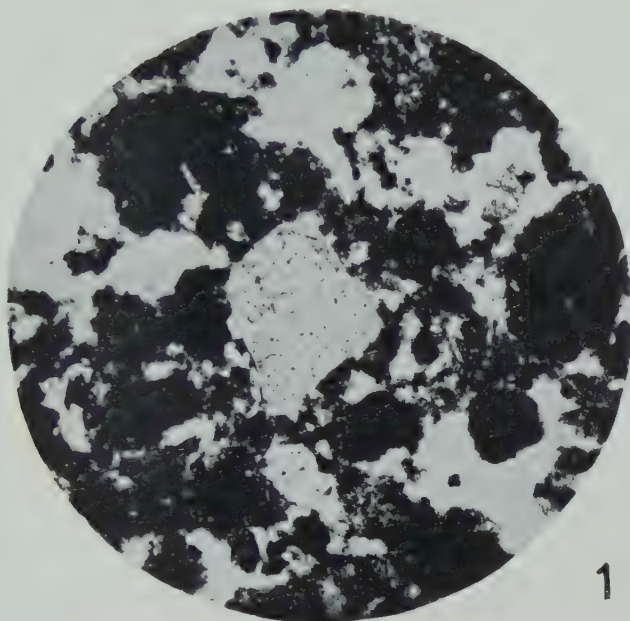
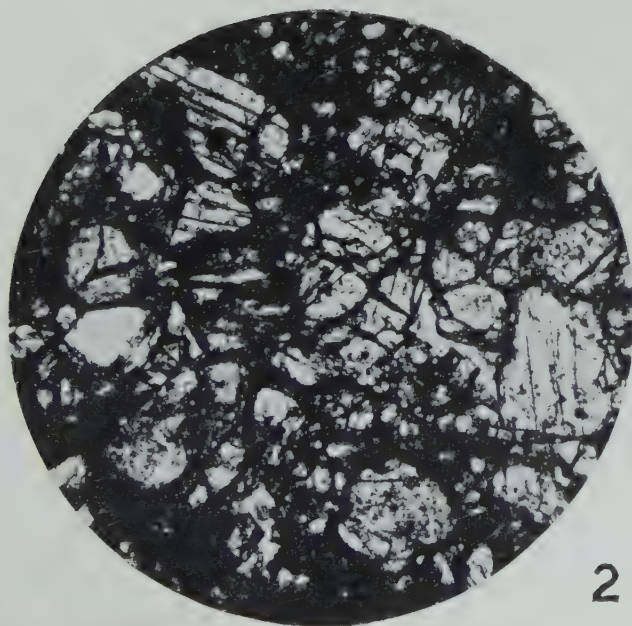
SPIEGAZIONE DELLE TAV. I E II.

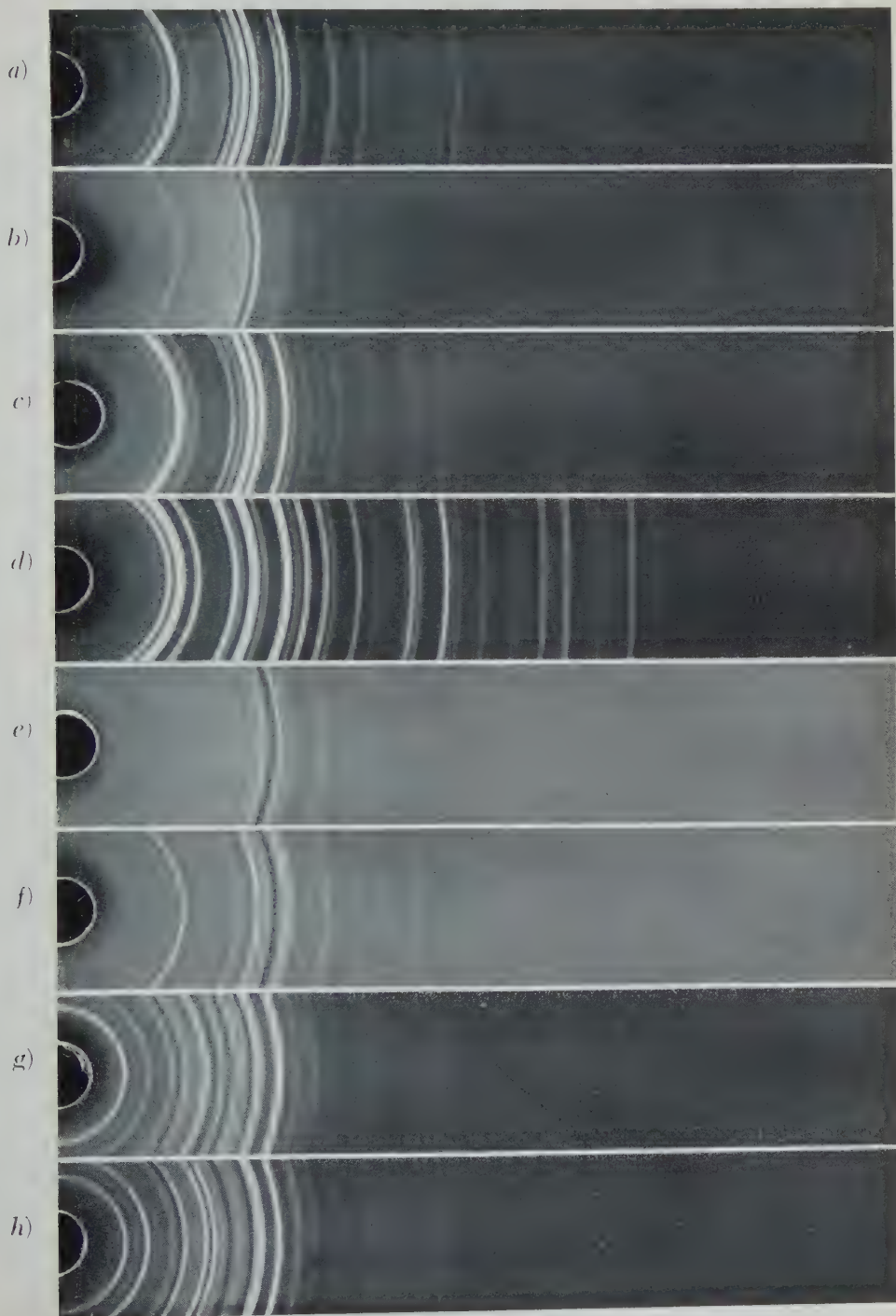
TAV. I.

« Pozzolana » del Vesuvio. Sezioni sottili; luce naturale; ingr. ×26.
Microfoto 1. — Scorie cementate da cenere. Al centro un cristallo di leucite.
Microfoto 2. — Proietto pirossenico.

TAV. II.

a) Leucite (Vesuvio).
b) Pomici bianche Palestra Pompei.
c) Le stesse, dopo trattamento idrotermale a p = ∽ 60 kg/cm²; t = ∽ 280°C; in presenza di sol. KOH 1%.
d) Analcime (Isola dei Ciclopi, Catania).
e) « Pozzolana » del Vesuvio (Autostrada Napoli-Pompei).
f) La stessa, dopo trattamento idrotermale a p = ∽ 60 kg/cm²; t = ∽ 280°C; in presenza di sol. NaOH 1%.
g) Ossidiana artificiale ottenuta per fusione e tempra delle pomici bianche di cui alla lettera *b*), dopo trattamento idrotermale a p = ∽ 60 kg/cm²; t = ∽ 280°; in presenza di sol. KOH 1%.
h) Herschelite di Aci Castello (Catania).

« Pozzolana » del Vesuvio. Sezioni sottili; luce naturale.

1

2

Diam. camera mm. 114,59. Rad. Cu K

Analogie costituzionali fra il tufo giallo napoletano ed il tufo giallo della Gran Canaria

Nota del prof. **Riccardo Sersale**, *presentata dal socio* **G. Malquori**

(Adunanza del dì 7 novembre 1959)

Facendo seguito ad una serie di ricerche che mi hanno consentito di porre in risalto la natura zeolitica di alcuni tufi vulcanici [1]) appartenenti a differenti distretti eruttivi, di fornire utili indizi intorno alla loro genesi, di porre in luce le analogie costituzionali che essi presentano e, di conseguenza, le assai simili caratteristiche di comportamento, con la presente nota do conto dei risultati ottenuti sottoponendo un campione di tufo giallo della Gran Canaria (Spagna) [2]) alle stesse indagini alle quali ho sottoposto il tufo giallo napoletano ed il tufo vulcanico di Andernach e ciò allo scopo di approfondire le conoscenze sui materiali naturali ad azione « pozzolanica ».

* * *

Il campione di tufo, litoide, che costituisce oggetto della mia ricerca è stato cortesemente fornito dalla Soc. Cemientos Especiales di Madrid, che qui ringrazio. Non ho però notizie concernenti la stratigrafia della zona dalla quale il campione proviene, nè indicazioni precise sulla località di prelevamento. Posso solo aggiungere che la sopra citata Società lo impiega, dopo conveniente macinazione, nella fabbricazione di cemento « pozzolanico ».

Le indagini a cui il tufo in istudio è stato sottoposto comprendono: l'a-

---

[1]) Sersale R. *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXV, pp. 181-207. Napoli, 1958.

— Sersale R. *Analogie costituzionali fra il « trass » renano ed il tufo giallo napoletano.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 117-125. Napoli, 1959.

— Sersale R. *Sulla natura zeolitica del tufo cosidetto « lionato » della regione vulcanica dei Colli Albani.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 110-116. Napoli, 1959.

— Sersale R. *Sulla natura zeolitica del tufo « lionato ».* Nota II. *Risultati dell'esame di altri campioni provenienti dalla regione vulcanica dei Colli Albani.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 206-221. Napoli, 1959.

— Sersale R. *Sulla natura zeolitica del « peperino » romano.* Ibidem, [4], XXVI, pp. 222-234. Napoli, 1959.

— Sersale R. *Costituzione dei tufi verdi della regione flegrea.* Ibidem [4], XXVI, pp. 355-374. Napoli, 1959.

[2]) Gaspar y Arnal. *Les silicates naturels et le pouzzolanes des Canaries.* Chimie et Industrie, XXV, 5, pp. 1064-1077. Paris, 1931.

nalisi chimica e gli esami: ottico e roentgenografico, le analisi termiche: differenziale e ponderale, la prova di valutazione della capacità di scambio basico, il saggio di « pozzolanicità ». Di dette indagini riferisco ordinatamente qui di seguito.

Analisi chimica.

L'analisi chimica che ho eseguito sul materiale, previamente polverizzato, ha dato i risultati che riporto in tab. 1, insieme con la composizione chimica del tufo giallo napoletano che tolgo dal mio precedente lavoro [3]).

TABELLA 1.

(percentuale sul secco a 105°C).

	Tufo della Gran Canaria	Tufo giallo napoletano
SiO_2	57,33	54,68
$Al_2O_3(+TiO_2+Mn_3O_4)$	18,08	17,70
FeO	0,15	0,29
Fe_2O_3	4,40	3,82
CaO	1,44	3,66
MgO	0,76	0.95
K_2O	5,13	6,38
Na_2O	6,30	3,43
H_2O^+	6,28	9,11
	99,87	100,02
Residuo all'attacco acido basico blando *).	41,56	26,72
Residuo all'attacco acido basico (Norme Uff. Ital.).	32,30	11,68

*) Con le modalità descritte nella nota: *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano.* L. c. a nota [1]), p. 191.

La tab. 1 mostra che la composizione chimica del tufo della Gran Canaria è molto vicina a quella del tufo giallo napoletano. Le differenze più

[3]) SERSALE R. L. c. a nota [1]).

sensibili concernono il tenore di silice e di alcali, leggermente più alto ed il tenore di acqua, più basso, per il primo dei due tufi.

Pertanto la roccia in istudio è anch'essa da designarsi una trachite alcalina.

Esame ottico.

Esaminato al microscopio, in sezione sottile (cfr. tav. 1), il tufo della Gran Canaria appare costituito da un impasto fondamentale di frammenti di fenocristalli di sanidino e di inclusi a sanidino con pomici e con qualche frammento di pirosseno. Gli interstizi delle pomici sono spesso riempiti di materiale secondario fra cui minutissimi cristalli birifrangenti appartenenti, con tutta probabilità, alla famiglia delle zeoliti. Analogamente a quanto osservabile per il tufo giallo napoletano, i costituenti sopra riportati sono cementati da una sostanza interstiziale, giallastra, la quale appare isotropa.

Esame roentgenografico.

Si è eseguito l'esame roentgenografico su polvere ricavata dalla massa di fondo, cementante, del tufo in istudio, evitando per quanto possibile gli inclusi.

A differenza dell'indagine ottica, quella roentgenografica ha permesso di rilevare con tutta evidenza che la massa di fondo cementante, la quale appare isotropa all'esame ottico in sezione sottile, è di natura zeolitica e che il termine zeolitico in essa predominante è: la *phillipsite* [4]), analogamente a quanto è stato da me posto in luce, sempre per via roentgenografica, per alcuni campioni di tufo « lionato ».

Come mostra la tav. II, lo spettrogramma del tufo della Gran Canaria è infatti molto simile a quello ottenuto da un campione di phillipsite del Monte Somma. In tab. 2 sono poi riassunti i dati che hanno servito all'identificazione del diffrattogramma in istudio.

---

[4]) Sersale R. *Sulla natura zeolitica del tufo « lionato »*. Nota II. L. c. a nota [1]).

— Fornaseri M. *Ricerche petrografiche sul vulcano laziale. La zona Osa-Saponara-Valle di Castiglione.* Period. Miner., XVI, pp. 141-198. Roma, 1947.

— Tavasci B. *Struttura della pozzolana di Segni.* Il Cemento, XLIII, n. 1-2, pp. 4-7; 25-29. Milano, 1946.

TABELLA 2.

Phillipsite (Monte Somma)		Tufo della Gran Canaria	
Intensità	d in Å	Intensità	d in Å
md	8,16	md	8,20
f	7,23	f	7,24
m	5,41	m	5,42
mf	4,98	m	5,01
md	4,32	d	4,34
f	4,14	f	4,15
ff	3,20	ff	3,20
m	2,93	m	2,94
md	2,75	d	2,75
mf	2,70	d	2,70
mf	1,96	d	1,97
dl	1,77	d	1,78
d	1,72	d	1,72

ff = fortissima; f = forte; mf = media forte; m = media; md = media debole; d = debole; dl = debole larga.

Come si vede, analogamente a quanto riscontrato per il tufo giallo napoletano la cui massa di fondo è essenzialmente costituita da herschelite, anche nel tufo in istudio la massa di fondo, cementante, è di natura zeolitica. Il minerale zeolitico predominante questa volta è: la phillipsite.

Analisi termo-ponderale.

L'analisi termo-ponderale ha consentito di rilevare il diagramma che è riportato in fig. 1 nella riproduzione fotografica originale, insieme con quello del tufo giallo napoletano. Esso mostra che il tufo della Gran Canaria perde l'acqua stabilmente fissata con andamento uniforme, in accordo pertanto con la sua natura zeolitica ed in modo analogo al tufo giallo napoletano.

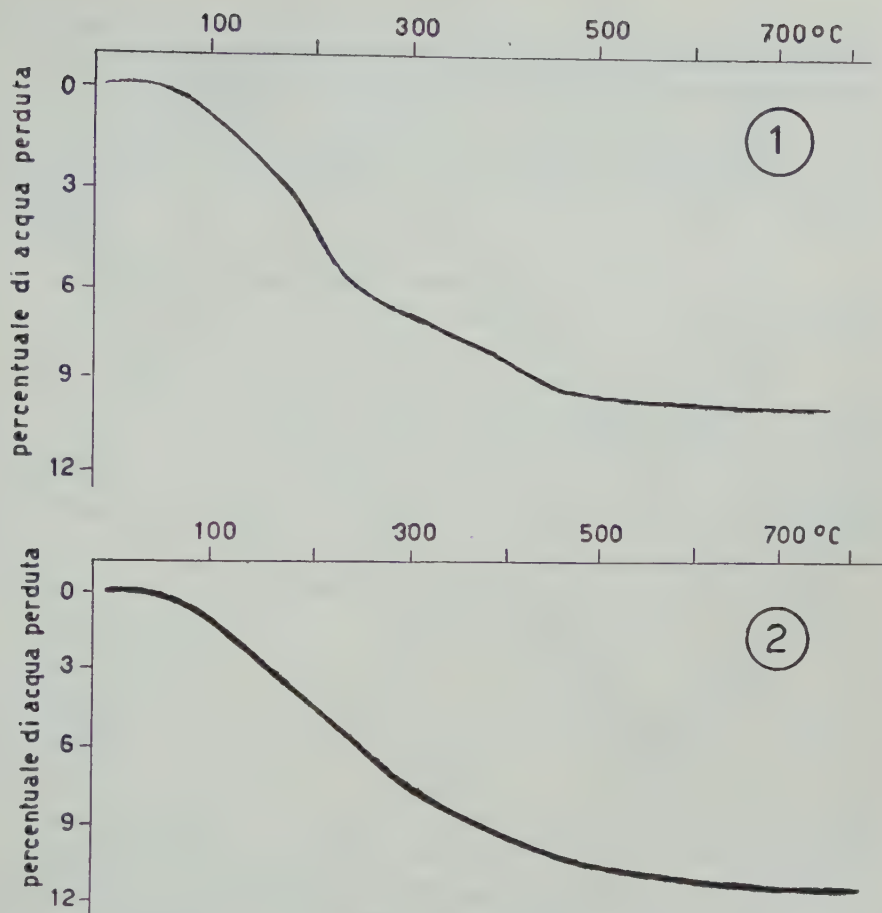



Fig. 1. — Diagrammi perdita di peso/temperatura.

(1) Tufo giallo della Gran Canaria.
(2) Tufo giallo napoletano.

Analisi termica differenziale.

Il diagramma dell'analisi termo-differenziale, riportato in fig. 2 localizza con miglior precisione la temperatura di disidratazione, che è appunto compresa nell'intervallo indicato dalla curva termo-ponderale.

Il diagramma è caratterizzato da un cospicuo effetto endotermico che inizia poco al disopra della temperatura ambiente, termina intorno ai 400°C e presenta un picco verso i 300°C. Esso è da attribuirsi all'espulsione della acqua dal reticolo del minerale zeolitico (phillipsite). A parte diversificazioni di dettaglio, il profilo generale del diagramma termo-differenziale è analogo a quello che si registra, nelle identiche condizioni, per il tufo giallo napoletano il cui costituente zeolitico è l'herschelite e del tutto simile a quello ot-

tenuto a partire da un tufo « lionato » (Valmontone, Roma) [5]) il cui termine zeolitico predominante è anche qui la phillipsite. I diagrammi dei due ultimi tufi sono anche essi riportati in fig. 2 per facilitare il confronto.

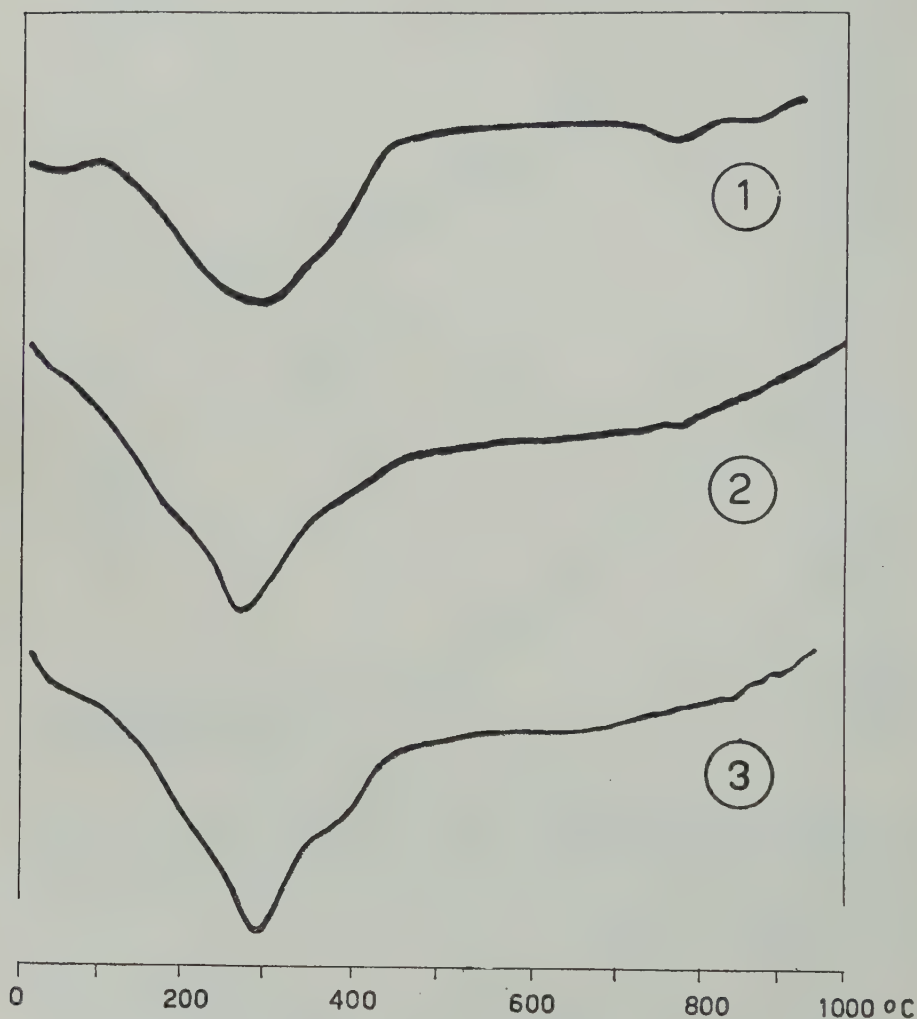



Fig. 2. — Diagrammi dell'analisi termica differenziale.

(1) Tufo giallo napoletano.
(2) Tufo giallo della Gran Canaria.
(3) Tufo « lionato » (Valmontone, Roma).

---

[5]) SERSALE R. L. c. a nota [1]). Nota II, pag. 211.

Valutazione della capacità di scambio basico.

La determinazione è stata eseguita dibattendo il campione di tufo della Gran Canaria, previamente polverizzato fino a non lasciar traccia sul setaccio da 10.000 maglie/cmq, con soluzione di cloruro ammonico (N/10 circa) ed osservando le stesse modalità riportate in un precedente lavoro [6]).

In tab. 3 sono riassunti i dati analitici delle prove che sono state eseguite e con i quali è stato ricavato il grafico di cui alla fig. 3.

TABELLA 3.

Capacità di scambio basico con soluzione di NH_4Cl (N/10 circa)

Campione di tufo	Milliequivalenti di NH_4 rimossi dalla soluzione	Milliequivalenti passati nella soluzione			Totale milliequivalenti scambiati
		K	Na	Ca	
(1) Tufo della Gran Canaria	15,50	5,11	9,13	1,50	15,74
(2) Tufo giallo napoletano	16,47	6,81	1,71	8,15	16,67

Come mostra la tab. 3 il tufo della Gran Canaria, al pari del tufo giallo napoletano, denunzia una sensibile attività di scambio in accordo con il suo carattere zeolitico. Entrambi i tufi scambiano cationi conformemente al termine zeolitico che costituisce la loro massa di fondo cementante (phillipsite per il tufo della Gran Canaria; herschelite per il tufo giallo napoletano). Si notino infatti le differenze fra la natura chimica dei cationi scambiati; essi sono principalmente: calcio e potassio per il tufo giallo napoletano e sodio e potassio per il tufo della Gran Canaria.

Saggio di « pozzolanicità ».

Accertato a mezzo dell'analisi roentgenografica e confermato con le indagini complementari che anche il tufo della Gran Canaria è di natura zeolitica, ho creduto utile sottoporre il tufo in istudio anche al saggio di « pozzolanicità » [7]) allo scopo di rendere più completo il paragone fra le caratte-

---

6) SERSALE R. *Genesi e costituzione, ecc.* L. c. a nota [1]).

7) FRATINI N. *Ricerche sulla calce d'idrolisi nelle paste di cemento.* Nota II. *Proposta di un saggio per la valutazione chimica dei cementi pozzolanici.* Annali di Chimica, XL, pp. 461-469. Roma, 1950.

ristiche costituzionali e di comportamento del tufo della Gran Canaria e di quello napoletano, tanto più che noi stessi abbiamo potuto stabilire che il tufo napoletano mostra un'alta attività « pozzolanica », superiore a quella della stessa pozzolana flegrea [8]). Ho operato con le medesime modalità con le quali ho saggiato gli altri materiali a comportamento « pozzolanico » [9]) ed in tab. 4 riporto i dati analitici che il saggio mi ha fornito e che compaiono,

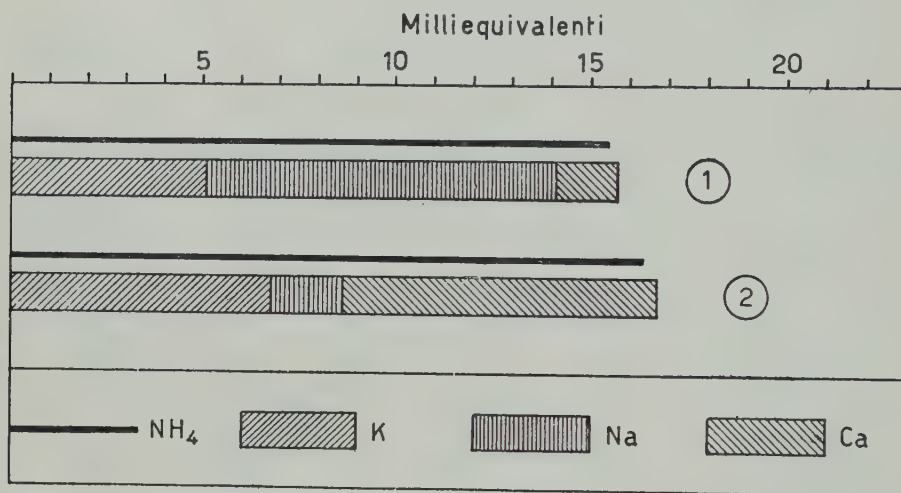



Fig. 3. — Rappresentazione dei risultati delle prove di scambio basico, di cui alla tab. 3.

insieme con quelli ottenuti sperimentando con il tufo giallo napoletano, anche nella fig. 4. Essi mostrano che il cemento « pozzolanico » preparato impiegando il tufo della Gran Canaria, al pari di quello ottenuto con il tufo giallo napoletano, dà — in identiche condizioni, con le modalità ed alla scadenza che il saggio stabilisce — una soluzione sottosatura di calce. Pertanto, come il tufo giallo napoletano, anche il tufo giallo della Gran Canaria è, in senso tecnico, una buona « pozzolana ».

---

[8]) Sersale R. *Indagini intorno alla genesi del « tufo giallo napoletano »*. Annali di Chimica, IL, pp. 1111-1119. Roma, 1959.

— Malquori G. e Sersale R. *Analogie costituzionali fra il « trass » renano ed il tufo giallo napoletano*. Ind. Ital. Cemento, XXIX, n. 5, pp. 115-121. Roma, 1959.

[9]) Sersale R. L. c. a nota [8]).

TABELLA 4.

Saggio di « pozzolanicità ».

	OH (millimoli/litro)	CaO (millimoli/litro)
Clinker/tufo giallo della Gran Canaria	95,31	1,28
Clinker/tufo giallo napoletano	55,15	2,42

(Miscela al 65% di clinker di Portland ed al 35% di materiale ad azione « pozzolanica », entrambi passanti al vaglio di 10.000 maglie/cmq).

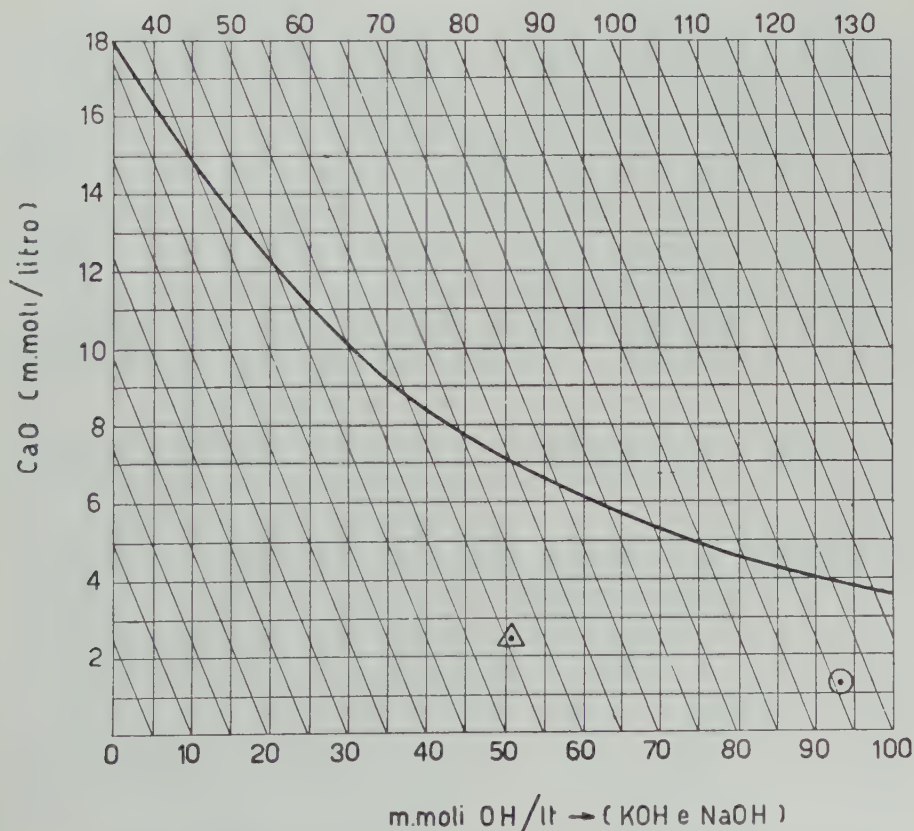



Fig. 4. — Rappresentazione dei risultati del saggio di « pozzolanicità », di cui alla tab. 4.

* * *

Mi è sembrato interessante spingere ancor più avanti il raffronto fra il tufo che è oggetto della presente ricerca ed il tufo giallo napoletano e, nell'intento di stabilire l'assetto strutturale che fa seguito alla distruzione di quello zeolitico per effetto di trattamento idrotermale, ho cimentato il tufo della Gran Canaria nelle stesse condizioni nelle quali avevo ottenuto la feldspatizzazione ad ortoclasio del tufo giallo napoletano.

Esse sono qui di seguito riassunte:

p = ∽ 120 kg/cmq; t = ∽ 330°C; soluzione di contatto: KOH 1 %.

Il diffrattogramma di raggi X, riportato in tav. II alla lettera (*f*) insieme con quello del tufo giallo napoletano [lettera (*g*)], mi ha consentito di stabilire che le analogie di comportamento fra i due tufi in istudio continuano e che anche il tufo della Gran Canaria si feldspatizza ad ortoclasio [lettera (*h*) tav. II] per trattamento idrotermale conveniente.

* * *

L'assieme delle risultanze sperimentali converge nell'indicare che la massa di fondo, cementante, del tufo giallo della Gran Canaria ha per costituente principale: la *phillipsite*. Questo risultato dimostra che anche per il tufo in istudio un processo di zeolitizzazione è alla base della sua genesi, analogamente a quanto rilevato per altri tufi vulcanici [10]).

Il termine zeolitico predominante nella massa di fondo ha pertanto preso origine dalla base vetrosa, altamente reattiva, dei materiali piroclastici sottoposti ad azioni idrotermali o pneumatolitiche.

Al tufo giallo della Gran Canaria sono perciò comuni le caratteristiche peculiari dei « tufi zeolitici », in primis: l'attività fissatrice della calce (« pozzolanicità »).

Al pari del tufo giallo napoletano, il tufo della Gran Canaria, anch'esso alcalitrachitico, è feldspatizzabile ad ortoclasio per trattamento idrotermale conveniente.

Ringrazio il Prof. Scherillo per l'aiuto ed i consigli che mi ha dato in occasione della presente ricerca.

Napoli, Istituto di Chimica Industriale dell'Università, Settembre 1959.

---

[10]) Sersale R. L. c. a nota [1]).

Riassunto. — Vien posto in evidenza che per quanto attiene alla genesi, alla costituzione ed alle caratteristiche di comportamento, sussiste una stretta analogia fra tufo giallo della Gran Canaria (Spagna) e tufo giallo napoletano.

Si dimostra che il costituente principale della massa di fondo, cementante, del tufo in istudio è un minerale zeolitico: la *phillipsite* e che anche al tufo giallo della Gran Canaria sono comuni le caratteristiche peculiari dei « tufi zeolitici » fra le quali, in primo luogo, la « pozzolanicità ».

Summary. — Il has been stated that as regards genesis, composition and behaviour, a close analogy between Great Canary yellow tuff and napolitan yellow tuff is to be found.

The dominant constituent of the cementing groundmass of the alkali-trachytic tuff which is the subject of this paper, consists of a zeolitic mineral: *phillipsite.*

Great Canary yellow tuff shares therefore with other « zeolitic tuffs » their peculiar characteristics, particularly: « pozzolanic activity ».

SPIEGAZIONE DELLE TAV. I E II.

Tav. I.

Sezioni sottili; luce naturale; Ingr. ×26, ridotto a 19.

Microfoto 1. — Tufo giallo napoletano. Varietà compatta. La sostanza interstiziale, opaca, è poco distinta dai costituenti maggiori.

Microfoto 2. — Tufo giallo napoletano. Varietà meno compatta. La sostanza interstiziale è limpida.

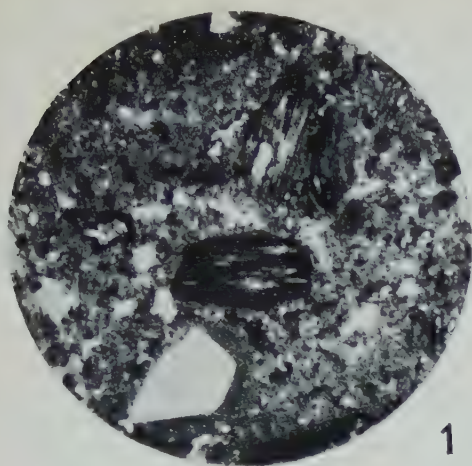
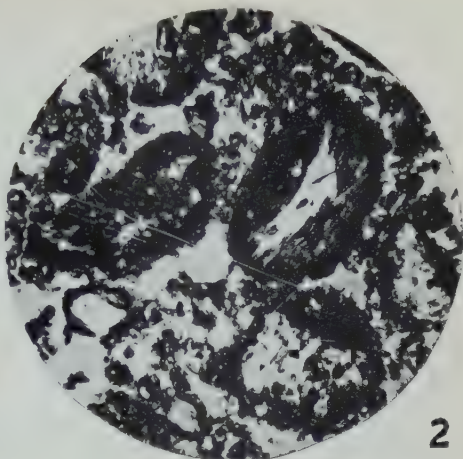
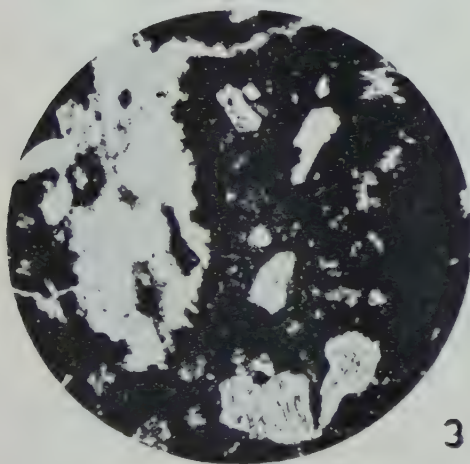
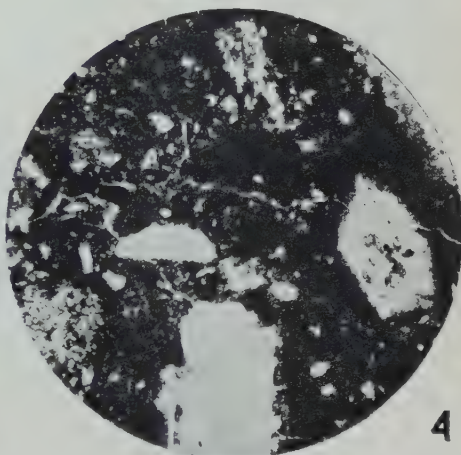
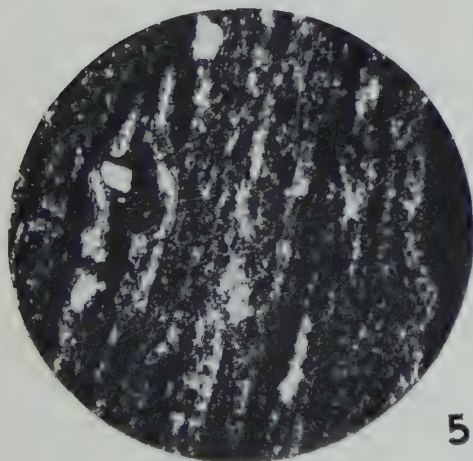
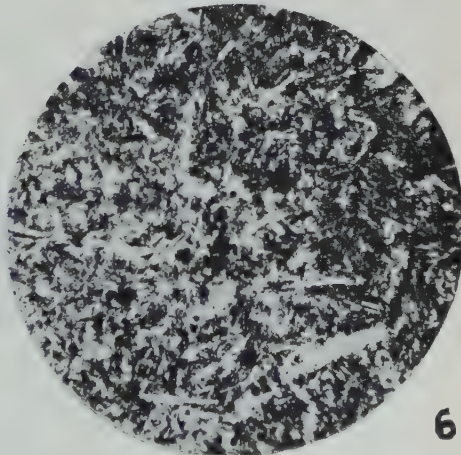
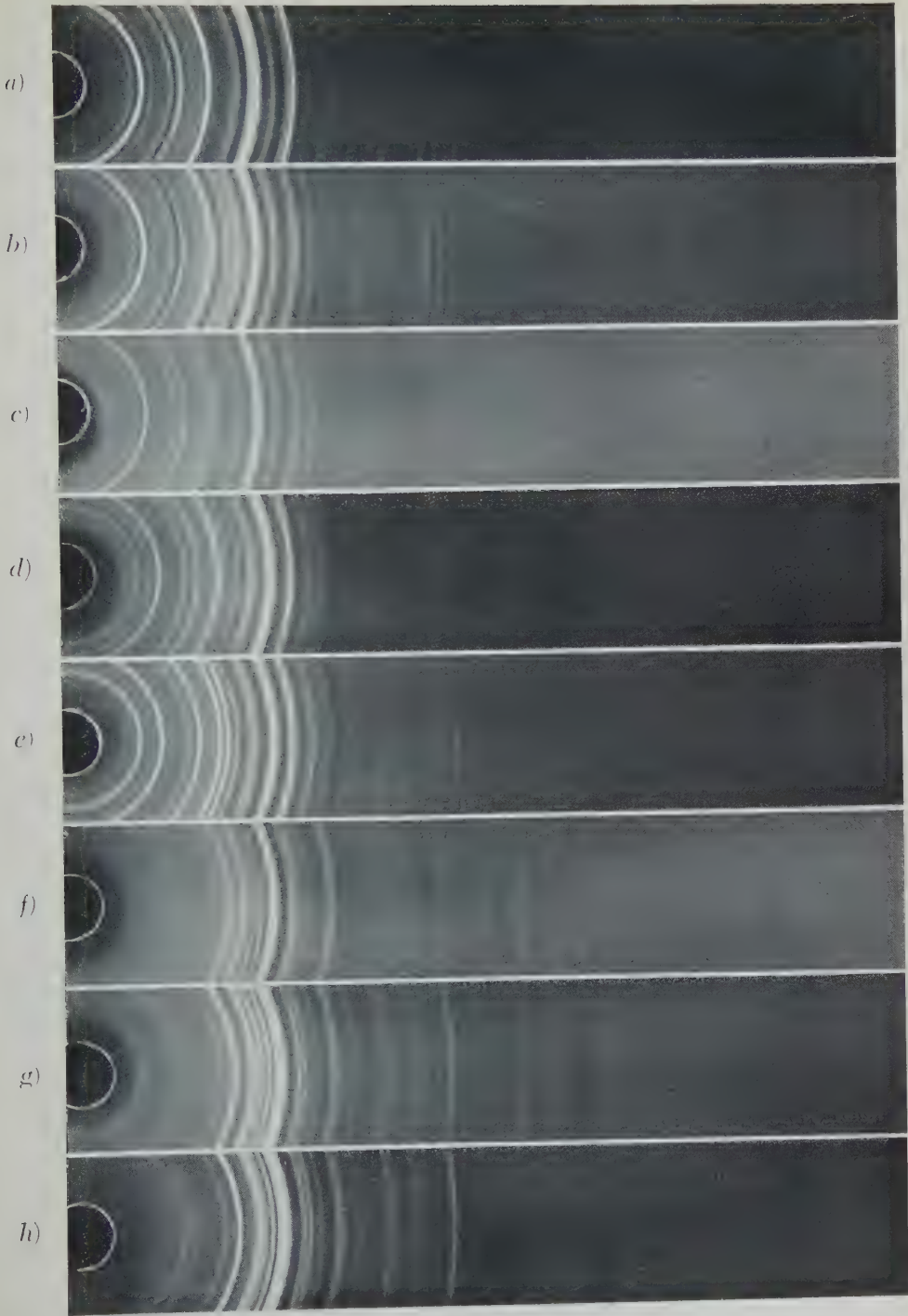
Microfoto 3 e 4. — Struttura del tufo giallo della Gran Canaria. Impasto fondamentale con fenocristalli di sanidino e pomici.

Microfoto 5. — Tufo della Gran Canaria. Interstizi delle pomici riempiti di materiale secondario, fra cui minutissimi cristallini birifrangenti (appartenenti, probabilmente, alla famiglia delle zeoliti).

Microfoto 6. — Incluso a sanidino nel tufo giallo della Gran Canaria.

Tav. II.

a) Phillipsite (Monte Somma, Napoli).
b) Tufo giallo della Gran Canaria (Spagna).
c) Tufo « lionato » (via Casilina, Valmontone, Roma).
d) Tufo giallo napoletano (Cava Improta, Ponti Rossi, Capodimonte).
e) Herschelite (Aci Castello, Catania).
f) Tufo giallo della Gran Canaria, dopo tratt. idroter. a $p = \backsim 120$ kg/cm^2; $t = \backsim 330$°C; soluz. di contatto: KOH 1%.
g) Tufo giallo napoletano, dopo tratt. idroter. nelle stesse condizioni di cui alla lettera (*f*).
h) Ortoclasio.

Sezioni sottili; luce naturale; ingr. ×26, ridotto a 19.

Diam. camera mm. 114,59. Rad. Cu K.

Composizione dell' olio essenziale ricavato da *Lavandula vera D. C.* coltivata presso la Stazione Sperimentale per le Piante Officinali annessa all'Orto Botanico dell'Università di Napoli. *)

Nota del socio **Mario Covello** *e del dott.* **Giuseppe Ciampa**

(Adunanza del dì 7 novembre 1959)

La Stazione Sperimentale per le Piante Officinali annessa all'Orto Botanico dell'Università di Napoli ha messo in coltura da circa due anni la *Lavandula vera* D.C. con lo scopo di stabilire le migliori condizioni di sviluppo di tale pianta e le caratteristiche qualitative e quantitative dell'olio essenziale da essa ricavato.

La *Lavandula vera* D.C., come è noto, è una pianta erbacea appartenente alla famiglia delle « Labiate », che cresce spontanea nelle regioni montuose del bacino del Mediterraneo occidentale e che viene coltivata specialmente in Inghilterra e nella Francia meridionale. In Italia essa abbonda in Valle Stura, val d'Aosta e nelle Alpi marittime. Cresce pure spontanea in Lucania [1]).

Per distillazione in corrente di vapore dei fiori e delle sommità fiorite, si ottiene un olio essenziale incolore o debolmente giallo, di sapore amaro, aromatico e bruciante e di odore caratteristico gradevole. Questa sua particolare fragranza lo ha reso molto apprezzato nel settore della profumeria e della cosmetica. Nel campo farmaceutico e farmacologico, quest'olio essenziale ha trovato impiego per la preparazione di alcoolati e di spiriti aromatici.

Secondo Cadéac e Meunier [2]), l'essenza di lavanda, a dosi terapeutiche, eserciterebbe azione narcotica. Leclerc [2]) ritiene che i fiori di lavanda, usati sotto forma di infuso, esercitino azione antispasmodica. Poulsson preconizza l'impiego dell'essenza vaporizzata nell'anestesia locale [2]).

L'indagine chimica ha messo in evidenza che questa essenza contiene linalolo in parte libero in parte combinato come estere degli acidi acetico, butirrico, valerianico e di altri acidi insaturi, e che contiene, inoltre, geraniolo, pinene e cineolo. Il rapporto tra i vari componenti, però, non è costante essendo in relazione con le condizioni di coltivazione [3]).

Circa l'odore dell'olio essenziale, indagini all'uopo istituite hanno dimo-

---

*) Lavoro eseguito con il contributo del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

strato che esso non è in relazione con la presenza della canfora e del cineolo, bensì con quella dell'isobutirrato di linanolo, come si è potuto verificare con esperienze nelle quali è stato impiegato il prodotto sintetico [4]).

Le nostre indagini, tenuto conto di quanto è stato finora acquisito sull'argomento, sono state rivolte allo studio della composizione dell'olio essenziale ricavato da una specie assai pregiata, la *Lavandula vera* D.C.

È stato utilizzato allo scopo il prodotto cortesemente fornitoci dal Direttore della Stazione Sperimentale per le Piante Officinali, prof. Giuseppe Catalano, che qui sentitamente ringraziamo.

Il materiale sul quale abbiamo lavorato è stato ricavato da piante di due anni di età ottenute da talee coltivate presso la suddetta Stazione Sperimentale.

La superficie dalla quale il prodotto è stato raccolto, nel mese di giugno, era di circa 240 mq. e le piante vi erano state sistemate alla distanza media di 30 cm. circa l'una dall'altra. Da tale superficie sono stati ricavati quattordici chilogrammi di droga fresca che abbiamo utilizzato per le nostre esperienze.

Parte sperimentale.

Il prodotto di cui sopra, è stato distillato in corrente di vapore secondo la tecnica appropriata e la resa in essenza grezza, insieme al contenuto di umidità ed alle ceneri, sono riportati nella tabella che segue:

TABELLA n. 1.

Umidità della droga		70,85%
Ceneri	sulla droga umida	3,06%
	sulla droga secca	10,5%
Resa in essenza grezza	sulla droga umida	0,511%
	sulla droga secca	1,75%

L'olio essenziale greggio è stato ridistillato sotto vuoto a 50 mm. di Hg., raccogliendo le frazioni bollenti fra 130° e 150°C circa, con le seguenti rese:

Resa in essenza ridistillata	sulla droga umida	0,435%
	sulla droga secca	1,491%

L'essenza, così purificata, è stata analizzata determinandovi le caratteri-

stiche fisiche ed i componenti chimici principali. I risultati ottenuti sono i seguenti:

TABELLA n. 2.

Numero di acidità	2,77
Numero di eteri	81,65
Esteri (calcolati come acetato di linalolo)	28,6%
Esteri (calcolati come linalolo)	22,2%
Alcoli liberi (calcolati come linalolo)	18,2%
Alcoli totali (calcolati come linalolo)	40,67%
Peso specifico a 15°C	0,8848
Potere rotatorio	—9°,84
Potere rotatorio specifico a 20°C	—11°,2
Indice di rifrazione a 20°C	1,4631
Solubilità in alcool di 90% a 20°C	1 : 1,1
Solubilità in alcool di 80% a 20° C	1 : 2

Dall'esame dei dati ricavati dall'analisi, si evidenzia l'alto contenuto di essenza della lavanda oggetto della nostra indagine.

Confrontando i caratteri analitici con quelli di essenze italiane di diversa provenienza, che abbiamo raccolto nella tabella n. 3, si osserva che l'essenza studiata è del tipo a contenuto medio in esteri; per le sue proprietà fisiche e la composizione chimica, essa rientra nel tipo generale delle essenze italiane. Differisce sostanzialmente dall'essenza siciliana che possiede un basso tenore in esteri ed un notevole contenuto in cineolo [5]).

La comparazione dei caratteri chimico-fisici dell'essenza esaminata con quelli tipici di essenze straniere, si può effettuare prendendo in considerazione i dati raccolti nella tabella n. 4. I caratteri dell'essenza francese sono quelli che più si avvicinano all'essenza da noi analizzata, sia per il contenuto in esteri, che per l'indice di eteri.

La ricerca del cineolo nell'essenza da noi esaminata, è risultata negativa. Questo è in accordo anche con l'odore stesso dell'essenza in cui non si è notato il fondo cineolico caratteristico invece delle essenze siciliane ed inglesi [7]).

La presenza del cineolo, rende meno pregiato il « bouquet » [9]) il quale per contro, nel nostro caso, era dotato di finezza e di tenacia.

A completamento di questa nota, crediamo opportuno stabilire un paragone fra l'essenza di *Lavandula vera* da noi presa in esame e le essenze ottenute dalla *Lavandula spica* D.C. o *Lavandula latifolia* Vill., detta volgarmente spigo. Il confronto ci è suggerito dal fatto che queste ultime, spesso ed erroneamente, vengono confuse con la prima. La differenza tra i due tipi è netta, come risulta dall'esame della tabella n. 5, non solo per i caratteri

TABELLA n. 3.

	S.S.P.O. Napoli	Provincia di Savona (5)	Provincia di Cuneo ed Imperia (6)	Provincia di Palermo (7)	Lucania M. Pollino (1)
Resa alla distillazione	1,75	0,90	—	—	0,740
Peso specifico 15°C	0,8848	0,8964	0,791 — 0,8931	0,884 — 0,8907	0,8870
α_D	— 11°,2	— 6°,93	—4°,2 — —8°,3	—4°,54 — —5°,43	—6°
n_D^{20}	1,4631	1,46639	1,4610 — 1,5630	1,4636 — 1,4674	
Temperatura di eboll. °C	130-150° (50 mm.)	170-214°	—	175 — 215°	—
Solubilità in alcool	80°) 1:2	70°) 1:2,5	78°) 1:1,8 — 1:3	70°) 1:1,95 — 1:3,7	90°) 1:3
Numero di eteri	81,65	93,40	50,40 — 112	18,6 — 37,6	—
Esteri %	28,6	32,69	17,64 — 39,20	6,51 — 13,16	30,70

TABELLA n. 4.

	S.S.P.O. Napoli	Essenza francese (8)	Essenza inglese (8)	Essenza spagnola
Peso specifico 15°C	0,8848	0,882 — 0,896	0,881 — 0,904	—
α_D	—11°,2	—3° — —9°	—1° — —10°	—16°,25
n_D^{20}	1,4631	1,460 — 1,464	1,465 — 1,470	—
Solubilità in alcool	80°) 1:2	70°) 1:2 — 1:3	70°) 1:2 — 1:3	—
Numero di eteri	81,65	80 — 170	14 — 29	—
Esteri %	28,6	30 — 50	5 — 10	3,5

chimico-fisici e, particolarmente, per il basso tenore di esteri dello spigo, ma soprattutto per l'odore. Difatti quest'ultimo, pur essendo molto intenso nello

TABELLA n. 5.

	S.S.P.O. Napoli	Essenza di spigo provincia di Savona (5)	Essenza di spigo francese (10)		Essenza di spigo spagnuola (7)
			Alpi Marittime e del Varo	Ardèche	
Peso specifico 15°C	0,8848	0,9045	0,9035 — 0,905	0,918 — 0,921	0,903 — 0,922
α_D	—11°,2	—1°,75	—1°,10 — ±0	+7°,48 — 9°,36	—5° — +12°
n_D^{20}	1,4631	1,4704	—	—	1,464 — 1,467
Solubilità in alcool	80°) 1:2	70°)1:2,5	60°) 1:5 — 1:6	67°) 1:3	70°) 1:2—1:2,5
Numero di eteri	81,65	9,82	2 — 4	4 — 5	4 — 27
Esteri %	28,6	3,44	—	—	—

spigo, ha un fondo canforaceo che non si riscontra nella nostra essenza caratterizzata, invece, da un odore più fine e gradevole. L'essenza di lavandula vera, viene sovente tagliata con essenza di spigo [11]) e forse da questa sofisticazione è nato l'accomunamento delle due essenze, le quali al contrario hanno valori sufficientemente diversi nel campo profumiero.

Le conclusioni che si possono trarre per l'essenza di *Lavandula vera* da noi studiata, sono abbastanza chiare.

L'acclimatazione ha dato luogo ad un prodotto dotato di quelle qualità di odore e persistenza che sono l'attributo migliore per una sua affermazione nel campo profumiero.

La coltivazione controllata ci ha offerto l'opportunità di ottenere un'essenza con caratteristiche chimico-fisiche ben determinate, al contrario di quanto succede nella coltivazione spontanea, dove una ibridazione è sempre possibile.

Napoli, Ist. di Chimica farmaceutica dell'Università, luglio 1959.

Riassunto. — Vengono determinate le caratteristiche fisiche ed i componenti chimici principali dell'essenza di *Lavandula vera* D. C. ottenuta da piante in coltura controllata presso la Stazione Sperimentale per le Piante Officinali annessa all'Orto Botanico delll'Università di Napoli.

I dati ottenuti vengono discussi in comparazione con quelli di essenze di provenienza diversa, sia estera che nazionale.

SUMMARY. — Here are determined the physical features and the principal chemical compounds of the essential oil of *Lavandula vera* D. C. obtained from plants grown up in controlled conditions in the « Stazione Sperimentale per le Piante Officinali » near to the Orto Botanico of the University of Naples.

The data obtained are discussed in comparison with those essential oils of different provenances, either foreign or national.

BIBLIOGRAFIA

1) D. LA FACE. Riv Ital. Essenze e Profumi, 21 (1956).
2) F. BERGER. *Handbuch der Drogenkunde,* Vol. 1, pag. 315. Wien, 1949, ediz. W. Mandrich.
3) M. N. GORYAINOV. C.A. 50, 6603d (1956).
4) M. D. DE GIVRAY. Rev. Franc. corps gras, 3, 352 (1956).
5) A. GANDINI e T. VIGNOLA. Ann. di Chim. Appl., 24, 431 (1934).
6) G. ROVESTI. Riv. It. Essenze e Profumi, 6, 139 (1929).
7) G. PELLINI. Ann. di Chim. Appl., 7, 97 (1923).
8) GILDMEISTER e HFFMAN. *Les Huiles Essentielles.* Schimmel & C., Leipzig, 1919.
9) P. ROVESTI. Riv. It. Essenze e Profumi, 7, 341 (1956).
10) M. BIRKENSTOCK. Bull. sem. Schimmel, ott. 1906, p. 12.
11) V. MASSERA. Riv. It. Essenze e Profumi, 7, 322 (1957).

Distribuzione molecolare di alcuni campioni di polietilentereftalato.

Nota del dott. **Giuseppe Ciampa** *e di* **Renato Paolillo**,
presentata dal socio corrispondente prof. **Mario Covello**

(Adunanza del dì 7 novembre 1959)

Introduzione

L'applicazione delle materie plastiche in misura sempre più larga nei più disparati campi industriali impone la necessità della conoscenza più profonda e dettagliata della loro natura.

Uno degli aspetti più interessanti della costituzione chimico-fisica degli alti polimeri, da cui dipende anche la loro utilizzazione, risiede nel fatto che il loro peso molecolare, determinato di solito viscosimetricamente, ma anche mediante misure osmotiche, di diffusione della luce ecc., è una media dei vari pesi molecolari che compongono il polimero. Questo valore del P.M. medio però, non fornisce da solo nessuna indicazione sulla presenza o meno di frazioni a peso molecolare più alto e più basso e sul come esse siano distribuite nel polimero integrale. Tale conoscenza è molto spesso di fondamentale interesse soprattutto quando si vogliano studiare le caratteristiche meccaniche della resina, la sua resistenza al calore ed ai solventi, il meccanismo di polimerizzazione e di degradazione, ecc., proprietà tutte funzioni anche della distribuzione dei pesi molecolari.

In questo nostro studio abbiamo perciò voluto esaminare la distribuzione dei pesi molecolari di una resina, ottenuta per condensazione, la quale sta riscuotendo consensi sempre più larghi in applicazioni molte varie, particolarmente nella preparazione di fibre e films. Questa resina è il polietilentereftalato.

Per i nostri scopi abbiamo polimerizzato una serie di campioni aventi vario peso molecolare; accanto a questi abbiamo anche esaminato campioni di polimero filato, sottoposti quindi ad un trattamento termico, allo scopo di evidenziare eventuali differenze nelle curve di distribuzione dei pesi molecolari.

Queste curve sono state ottenute con il metodo della precipitazione frazionata. Sono note però le difficoltà che si incontrano nel frazionamento di polimeri cristallini, quale è il polietilentereftalato, per semplice precipitazione frazionata a bassa temperatura. Queste difficoltà si manifestano, come caso estremo, nel senso che le varie frazioni si differenziano poco o per niente

nel peso molecolare e quindi non si possono trarre informazioni utili sulla distribuzione molecolare. Nel caso specifico del nostro frazionamento, pur essendo il polietilentereftalato un polimero cristallino, vediamo dalle tabelle una notevole e sistematica variazione nel peso molecolare (espresso come viscosità intrinseca $[\eta]$ e costante K di Fikentscher) fra le varie frazioni.

Da questo fatto risulta la possibilità di tracciare delle curve le quali, pur non rappresentando l'esatta distribuzione molecolare, danno una indicazione attendibile sull'ampiezza della distribuzione stessa, adatta per un confronto particolarmente interessante fra campioni filati e non filati. Come solvente per i nostri polimeri abbiamo usato il m-cresolo e come precipitante n-eptano; questa coppia solvente-precipitante è stata scelta tra le molte esaminate in quanto forniva risultati particolarmente riproducibili. L'unico inconveniente riscontrato è stato la notevole concentrazione di precipitante necessaria per raggiungere il punto di torbido; tale inconveniente si è però dimostrato funzione del peso molecolare medio riducendosi a pesi molecolari più alti. Un inconveniente riscontrato in molte altre coppie solvente-precipitante è stato l'azione cinetica del precipitante per cui la quantità di polimero separato diviene funzione anche del tempo; con la nostra coppia solvente-precipitante l'effetto cinetico era trascurabile almeno nell'intervallo di tempo che di solito incorre tra l'isolamento di due frazioni successive. Da prove preliminari abbiamo stabilito che la concentrazione dell'1% di polimero nel solvente era quella che portava a risultati più soddisfacenti.

Parte sperimentale.

1. *Preparazione dei campioni.*

I campioni di polimero sono stati preparati in laboratorio condensando, in presenza di catalizzatori, teraftalato di metile ad alto titolo con glicol etilenico puro, sotto azoto anidro ed esente da ossigeno. La miscela veniva riscaldato fino a 200° lasciandovela per un'ora; in questa prima fase veniva eliminata la maggior parte del metanolo formatosi in seguito alla condensazione. La massa fusa veniva poi riscaldata a circa 260° per 30′ in modo da eliminare il glicol etilenico in eccesso e poi l'apparecchiatura veniva evacuata fino ad una pressione residua di circa 1 m/m di mercurio mantenendo questo vuoto e l'alta temperatura per due ore, in modo da completare la condensazione ed eliminare ogni traccia residua di sostanze volatili.

Variando opportunamente i catalizzatori, i tempi e le temperature del procedimento è stato possibile ottenere tutta una gamma di polimeri a peso molecolare crescente con viscosità intrinseca da 0,095 a 0,576.

2. *Frazionamento.*

Abbiamo frazionato in totale 7 campioni di polietilentereftalato. Essi sono stati sciolti in m-cresolo alla temperatura di 60 C in modo da ottenere una soluzione all'1%: la soluzione così ottenuta, colorata in giallo-oro, veniva filtrata per eliminare eventuali impurezze e su di essa si procedeva al frazionamento mediante n-eptano aggiunto lentamente sotto energica agitazione a temperatura ambiente fino ad avere intorbidamento sufficientemente intenso e tale da permettere l'ottenimento della prima frazione. La massa liquida è stata centrifugata a 2000 giri al minuto (corrispondenti a ca. 400 g) per 8 minuti, il liquido veniva separato per decantazione e la frazione precipitata lavata con alcool etilico fino a scomparsa dell'odore del fenolo e poi essiccata in stufa termostatizzata a 60°C. Dopo questo trattamento la frazione si presentava sotto forma di polvere bianca mentre il prodotto di partenza era un pò scuro e di consistenza cornea; il colore della frazione tendeva ad incupirsi verso il grigio nel caso in cui il solvente non era stato eliminato per bene col lavaggio.

La partenza decantata dopo la centrifugazione veniva trattata nuovamente con eptano sotto agitazione a temperatura ambiente fino ad avere la seconda frazione e così via, ottenendo per i vari campioni da 5 a 9 frazioni.

3. *Rappresentazione della curva di distribuzione molecolare.*

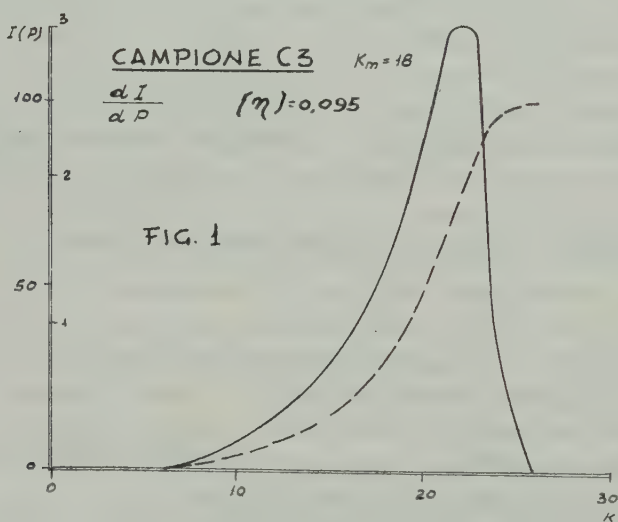
Nella rappresentazione della curva di distribuzione viene impiegata la variabile peso molecolare. Questo parametro però può essere sostituito da altri purchè questi siano in relazione col peso molecolare. Queste altre variabili sostitutive possono essere, fra le altre, la viscosità intrinseca [1] e la costante K di Fikentscher [2]. Questo ultimo parametro, largamente impiegato nella caratterizzazione del peso molecolare di derivati cellulosici e vinilici [3] è stato anche da noi usato per i nostri polimeri.

Nelle tabelle abbiamo riportato quindi per le varie frazioni di valore della suddetta costante con accanto quello della viscosità intrinseca. Per comodità di espressione noi parleremo di « peso molecolare » intendendo per esso il valore della costante K di Fikentscher.

La curva di distribuzione dei pesi molecolari viene di solito ricavata nel modo seguente: le frazioni ottenute vengono considerate nell'ordine dei pesi molecolari crescenti e per ognuna di esse viene calcolato il cosiddetto « valore di accumulazione » che si ottiene sommando i pesi percentuali delle frazioni con peso molecolare inferiore, e aggiungendo la metà del peso della frazione considerata. Detto m_i il peso di grammi della frazione i-ma con peso molecolare medio M_i contenuto in cento grammi del polimero iniziale, risulta da quanto detto:

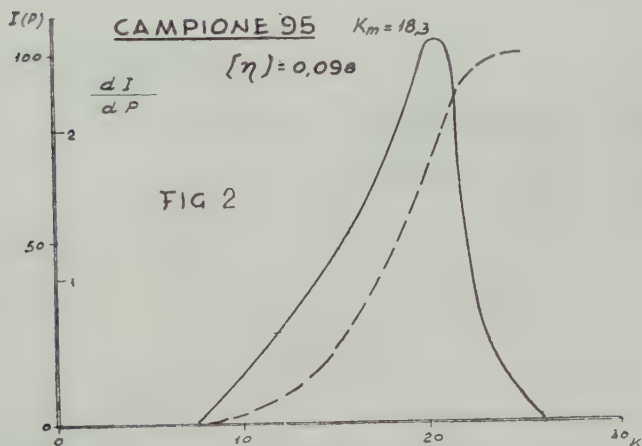
$$I(P_i) = m_1 + m_2 + \dots \, 1/2\, m_i$$

CAMPIONE C 3. $K_{med.} = 18; [\eta] = 0{,}095$

Frazioni	Peso	Peso %	I	K	[η]
I	0,2485	15,61	92,195	23,4	0,153
II	0,3463	21,75	73,515	21,9	0,138
III	0,4108	25,81	49,735	20,1	0,119
IV	0,3174	19,94	26,860	17,8	0,096
V	0,2688	16,89	8,445	13	0,070

la grandezza I (P) così ottenuta chiamata anche « caratteristica integrale » del polimero considerato è riportata in funzione del peso molecolare della frazione stessa. Ogni punto della curva sigmoide così ottenuta rappresenta il peso di tutti i componenti a peso molecolare inferiore al punto considerato contenuto in 100 grammi del polimero integrale.

La derivata grafica di questa curva di accumulazione è del tipo gaussiano e viene considerata come la curva di distribuzione. La sua ordinata dI/dP sta a significare che in cento grammi del polimero non frazionato si trovano $\frac{dI}{dP}$ dM grammi con peso molecolare compreso tra M e $M+dM$ [4].

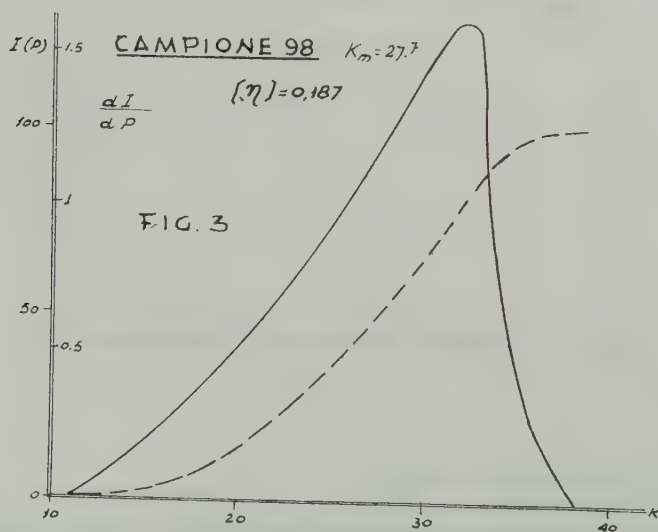
CAMPIONE 95. $K_{med.} = 18{,}3$; $[\eta] = 0{,}098$

Frazioni	Peso	Peso %	I	K	$[\eta]$
I	0,7431	20,31	89,845	21,6	0,134
II	0,7230	19,77	69,805	20,0	0,118
III	1,0283	28,11	45,865	17,8	0,096
IV	0,3620	9,90	26,860	15,3	0,082
V	0,6335	17,32	13,290	13,7	0,074
VI	0,1679	4,59	2,295	10,1	0,055

4. *La misura della viscosità intrinseca.*

I campioni di polietilentereftalato integrali come anche le frazioni sono stati caratterizzati con la misura della viscosità intrinseca $[\eta]$ la quale non è altro che il valore limite del rapporto tra logaritmo naturale della viscosità relativa $ln\left(\eta_r = \frac{\text{viscosità soluzione}}{\text{viscosità solvente}}\right)$ e la concentrazione c per c tendente zero, ovvero ad estrema diluizione.

La determinazione della viscosità intrinseca comporta la necessità di eseguire misure a varie concentrazioni; i valori $ln\ \eta_r/c$ riportati in grafico in funzione della concentrazione c, forniscono generalmente una retta la cui intersezione con la ordinata dà direttamente il valore della viscosità intrinseca.

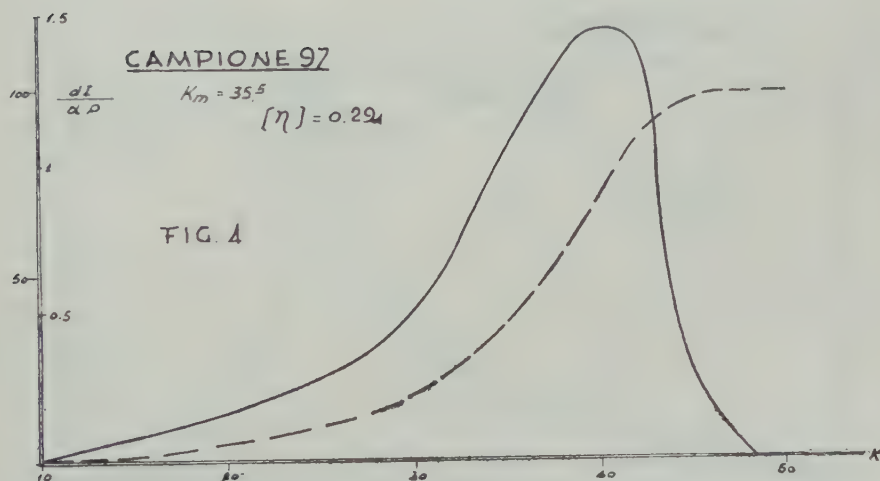
CAMPIONE 98. $K_{med.} = 27,7$; $[\eta] = 0,187$

Frazioni	Peso	Peso %	I	K	$[\eta_i]$
I	0,8987	21,15	89,425	33,4	0,272
II	0,9865	23,21	67,245	29,8	0,226
III	0,9947	23,41	43,935	27,1	0,191
IV	0,4657	10,96	26,750	22,3	0,142
V	0,3828	9,01	10,765	21,0	0,128
VI	0,1795	4,22	10,150	19,2	0,109
VII	0,2447	5,76	5,160	15,7	0,084
VIII	0,0958	2,28	1,140	15,1	0,081

La retta è del tipo [1]:

$$\frac{ln\ \eta_r}{c} = [\eta] - \beta\,[\eta]^2 \cdot c \ ; \quad \beta = 0,165$$

Essendo β costante per una serie omologa di polimeri è possibile, una volta determinato il valore di questa costante con misure preliminari, rica-

CAMPIONE 97. $K_{med.} = 35{,}5$; $[\eta] = 0{,}294$

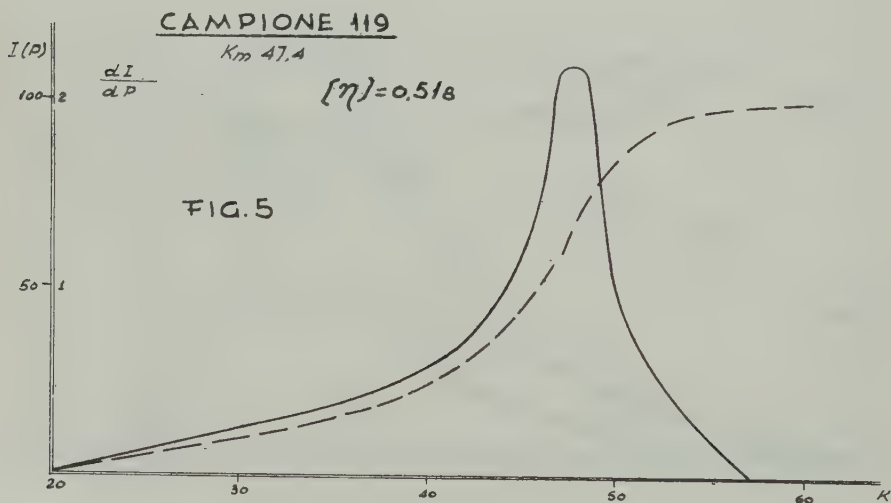
Frazioni	Peso	Peso %	I	K	$[\eta]$
I	0,8401	18,54	90,730	42,9	0,427
II	1,7952	39,61	61,655	38,2	0,346
III	1,1507	25,39	29,155	33,6	0,275
IV	0,5326	11,75	10,585	24,7	0,166
V	0,1493	3,29	3,065	18,9	0,106
VI	0,0642	1,42	1,710	14,2	0,077

vare il valore della viscosità intrinseca effettuando misure ad una sola concentrazione. Il solvente impiegato è stato una miscela fenolo-tetracloroetano 2:3 in peso; la temperatura di misura 25°C.

5. *La misura della costante K di Fikentscher.*

La costante K di FIKENTSCHER [2] viene ottenuta da misura di viscosità relativa ad una conosciuta concentrazione ed introducendo questi due valori nell'equazione:

$$\frac{\log \eta}{c} = \left(\frac{75\ K^2}{1 + 1{,}5\ K c} + K \cdot c \right)$$

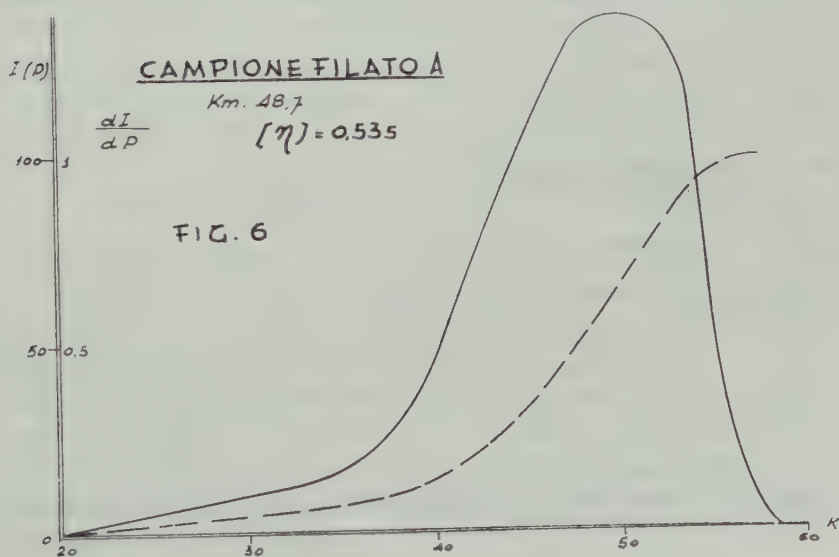
CAMPIONE 119. $K_{med.} = 47{,}4$; $[\eta] = 0{,}518$

Frazioni	Peso	Peso %	I	K	$[\eta]$
I	0,1752	3,73	98,135	56,4	0,717
II	0,0953	2,03	95,255	52,9	0,632
III	0,1082	2,31	93,085	52,3	0,618
IV	1,6247	34,62	74,620	48,0	0,528
V	0,1504	3,21	55,705	47,4	0,518
VI	1,5075	32,12	38,040	43,5	0,436
VII	1,0313	21,98	10,990	30,0	0,230

dove log η_r = logaritmo decimale della viscosità relativa
c = concentrazione in grammi di polietilenteroftalato per 100 cc. di soluzione.

Il valore K ricavato da questa formula moltiplicato per 1000 fornisce la costante di FIKENTSCHER.

Il solvente impiegato per questa determinazione è stato una miscela di fenolo-tetracloroetano 2:3 in peso: la concentrazione c=1 grammo di resina per 100 cc. di solvente; t=25°C.

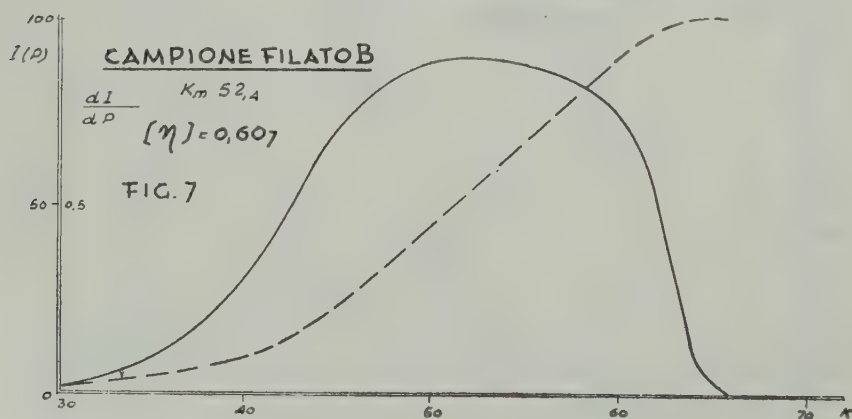
Campione filato A. $K_{med.} = 48{,}2$; $[\eta] = 0{,}535$

Frazioni	Peso	Peso %	I	K	$[\eta]$
I	1,5080	32,93	83,535	52,9	0,616
II	0,2595	5,67	64,235	47,4	0,512
III	1,2406	27,09	47,855	47,2	0,501
IV	0,7476	16,32	26,150	43,7	0,434
V	0,3546	7,74	14,120	41,9	0,398
VI	0,2545	5,56	7,470	34,9	0,291
VII	0,2148	4,69	2,345	23,3	0,152

La viscosità relativa delle frazioni è stata determinata mediante il viscosimetro di Fenske tipo 100 [5].

Discussione dei risultati.

Per i vari polimeri analizzati abbiamo ottenuto i dati riassunti nelle tabelle che seguono; in esse sono riportati: il numero progressivo della fra-

CAMPIONE FILATO B. $K_{med.} = 52{,}4$; $[\eta] = 0{,}607$

Frazioni	Peso	Peso %	I	K	$[\eta]$
I	0,1276	2,95	98,525	63,3	0,919
II	0,0720	1,67	96,215	61,8	0,874
III	0,5008	11,59	89,585	59,4	0,801
IV	0,4710	10,90	78,340	59,1	0,793
V	0,2400	5,55	70,115	57,0	0,734
VI	1,4771	34,18	50,250	50,5	0,577
VII	0,5624	13,02	26,650	45,7	0,481
VIII	0,2314	5,36	11,460	45,0	0,467
IX	0,6386	14,78	7,390	33,2	0,269

zione, il peso in grammi, il peso %, il valore della funzione I di accumulazione, il valore K di FIKENTSCHER e la viscosità intrinseca.

I valori della funzione di accumulazione I sono riportati nei diagrammi 1-7 in relazione ai valori K delle varie frazioni, ottenendosi così la curva di accumulazione che per derivazione fornisce una curva che caratterizza la distribuzione molecolare.

Tale curva è affetta da un certo grado di imprecisione dovuto un pò alla derivazione eseguita per via grafica, maggiormente però alla eterogeneità

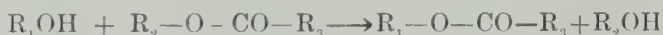
delle frazioni, inconveniente riscontrabile particolarmente in un frazionamento non multiplo *) di un polimero cristallino.

D'altronde è rassicurante la mancanza di inversioni sulla viscosità intrinseca delle frazioni successive e la buona riproducibilità dei dati in frazionamenti ripetuti sullo stesso polimero.

Possiamo quindi considerare tale curva come indicazione attendibile per la distribuzione molecolare del campione in esame.

Le curve ottenute hanno un solo massimo ad un peso molecolare (rappresentato dalla costante K di Fikentscher) tanto più alto, quanto più alto è il peso molecolare medio del polimero non frazionato. Le curve dei campioni filati sono essenzialmente più ampie di quelle dei campioni non filati.

Quest'ultimo fatto ci appare particolarmente interessante. È noto che il riscaldamento di polimeri ottenuti mediante un processo di condensazione (come il polietilentereftalato da etilenglicole ed acido tereftalico) fa avvenire un processo di riequilibramento delle macromolecole già a temperatura molto al di sotto dei loro punti di decomposizione. Nel caso di un poliestere, il riequilibramento può avvenire mediante transesterificazione, e soprattutto nel senso che il gruppo terminale OH di una macromolecola reagisce con una delle tante configurazioni esteriche —CO—O— della catena di un'altra macromolecola, con formazione di due nuove macromolecole [6]:

$$R_1OH + R_2-O-CO-R_3 \longrightarrow R_1-O-CO-R_3 + R_2OH$$

In tale riaggiustamento il numero delle macromolecole rimane inalterato, quindi anche il peso molecolare medio numerico, però la distribuzione molecolare cambia e si trasforma in quella distribuzione che corrisponde all'equilibrio di condensazione per quella nuova temperatura [6].

Accanto al riequilibramento c'è inoltre da considerare la possibilità di una certa degradazione del polimero alla temperatura di filatura.

Possiamo constatare quindi che nei campioni da noi esaminati il riequilibramento e la degradazione durante la filatura hanno portato ad un allargamento della curva di distribuzione molecolare, fenomeno di importanza non trascurabile ai fini delle proprietà meccaniche dei manufatti.

Napoli, Ist. di Chimica farmaceutica dell'Università, luglio 1959.

Riassunto. — Viene eseguita la precipitazione frazionata su di una serie di campioni di polietilentereftalato, impiegando m-cresolo e n-eptano come sistema solvente-precipitante.

Si sono esaminati prodotti non filati aventi diverso peso molecolare e prodotti sottoposti al processo di filatura.

Le curve di distribuzione dei pesi molecolari presentano un massimo che si sposta col peso molecolare medio del campione. Una comparazione delle curve per i polimeri non filati o filati, mette in evidenza per questi ultimi una distribuzione più ampia dei

*) In un frazionamento multiplo le frazioni vengono una o più volte rifrazionate.

pesi molecolari attribuibile ad una parziale degradazione e ad un riequilibramento del sistema polimerico ad alta temperatura.

SUMMARY. — The fractional precipitation on a series of samples of polyethileneterephthalate using m-cresol and n-heptane as a solvent-precipitant system, is executed.

Not spinned products having a different molecular weight and products subjected to the process of spinning are examined.

The molecular weight distribution curves, show a maximum shifting with the average molecular weight of the sample.

A comparison of the curves for the polymers not spinned or spinned, puts in evidence for the latter a wider distribution of the molecular weight to be ascribed to a partial degradation and to a new equilibrium of the polymerical system at high temperature.

BIBLIOGRAFIA

1) P. I. FLORY. *Principles of polymer chemistry.* Cornell. Univ. Press. New York, 1953, pag. 310.
2) H. FIKENTSCHER. *Cellulosechemie,* 13, 58, 1932.
3) G. CIAMPA. *Materie Plastiche,* 2, 87, 1956.
4) P. PIGANIOL. *Macromolecules.* Paris, Dunod, 1947, pag. 122.
5) A. C. MERRINGTONG *Viscometry.* London, Arnold E., 1951.
6) P. I. FLORY. *Loc. cit.,* pag. 87-90.

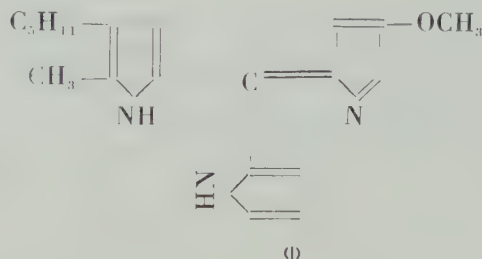
Sulla struttura della prodigiosina e di un pigmento prodigiosino-simile *)

Nota del dott. **Giuseppe Narni** *e del socio corr.* **Rodolfo Alessandro Nicolaus**

(Adunanza del dì 7 novembre 1959)

Dal batterio *Serratia marcescens* è possibile ottenere, mediante appropriati processi estrattivi, una sostanza colorante rossa, cui è stato dato il nome di prodigiosina. Tale sostanza colorante è stata oggetto di studi sopratutto ad opera di WREDE e coll. [1], che in base ai risultati dell'analisi elementare, ne determinarono la struttura chimica e stabilirono per essa la formula bruta $C_{20}H_{25}ON_3$. Dai risultati di successivi lavori di demolizione del pigmento, essi gli attribuirono la struttura di tripirrilmetene (I)

C_5H_{11} — ; CH_3 — ; NH ; C ; — OCH_3 ; N ; HN

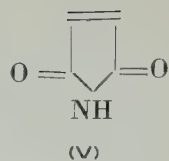
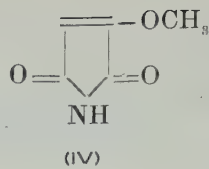
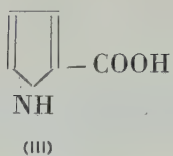
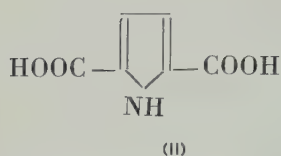
(I)

Questa formula comunemente accettata, non fu mai confermata per via sintetica: per quanto riguarda il comportamento chimico è da far rilevare che la prodigiosina, a differenza di quanto avviene per i tripirrilmeteni, fornisce per riduzione un leucoderivato autossidabile e stabile in ambiente acido [2].

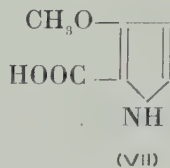
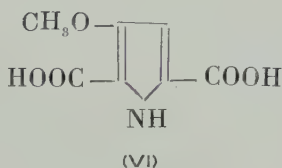
Il nostro lavoro è basato sull'esame dei prodotti di demolizione ossidativa della prodigiosina e di un altro pigmento naturale, da noi isolato da un ceppo di *Streptomyces*, di formula bruta $C_{25}H_{35}ON_3$, i cui spettri di assorbimento U.V. ed I.R., assai simili a quelli della prodigiosina, rendevano probabile l'esistenza di un sistema cromoforo comune e giustificavano lo studio parallelo dei due pigmenti.

Lo studio precedente [3], relativo al prodigiosino-simile, aveva condotto alla identificazione, per via cromatografica, delle seguenti sostanze:

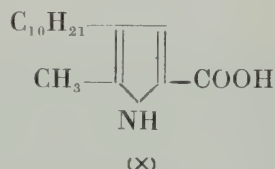
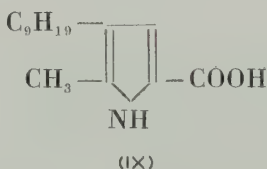
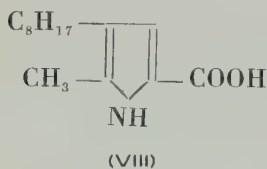
---

*) Lavoro eseguito col contributo del C.N.R.

HOOC — ⟨pirrolo⟩ — COOH, NH (II)   ⟨pirrolo⟩ — COOH, NH (III) OCH_3; O = ⟨pirrolo⟩ = O, NH (IV)   O = ⟨pirrolo⟩ = O, NH (V)

nonchè al rivelamento, sempre per cromatografia su carta, di due macchie azzurre, imputabili, molto probabilmente, ad acidi metossipirrolcarbonici, del tipo:

CH_3O —; HOOC — ⟨pirrolo⟩ — COOH, NH (VI) CH_3O —; HOOC — ⟨pirrolo⟩, NH (VII)

Tali risultati mettevano chiaramente in evidenza la natura pirrolica del pigmento in esame e confermavano la stretta analogia esistente fra esso e la prodigiosina. Dimostravano inoltre la presenza, nei due pigmenti, di due anelli pirrolici diversi, uno dei quali con gli atomi di carbonio 3 e 4 liberi, e l'altro portante un metossile in β [1]).

Nessuna notizia si era potuta invece ricavare sulla natura del terzo anello, in quanto gli acidi

C_8H_{17} —; CH_3 — ⟨pirrolo⟩ — COOH, NH (VIII) C_9H_{19} —; CH_3 — ⟨pirrolo⟩ — COOH, NH (IX) $C_{10}H_{21}$ —; CH_3 — ⟨pirrolo⟩ — COOH, NH (X)

che teoricamente potevano essere presenti nella miscela di degradazione, non furono ritrovati. Essi però risultarono poco stabili in ambiente ossidante [4].

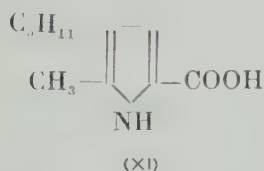
Sottoponendo alla demolizione la prodigiosina in condizioni assai simili a quelle usate per il pigmento prodigiosino-simile e utilizzando la cromatografia su carta, si ottengono cromatogrammi che permettono di identificare gli acidi (II), (III) e (VII), che si riconoscono anche nei cromatogrammi dei prodotti di degradazione del pigmento prodigiosino-simile. Inoltre si ottiene

---

1) È da notare che molto probabilmente l'acido (III) si forma in seguito a parziale decarbossilazione dell'acido (II).

una macchia, con Rf elevato, che risulta identica a quella fornita dall'acido

C_5H_{11}
CH_3— —COOH
NH

(XI)

Sembra invece assente l'acido (VI).

Questi prodotti di degradazione confermano quindi la stretta relazione esistente fra i due pigmenti. Ne risulta inoltre che la formula proposta da Wrede per la prodigiosina mal si accorda con questi dati. È difficile infatti spiegare la formazione dell'acido (II) o dell'acido (VII) con la formula di Wrede.

Allo stato attuale delle conoscenze sembrerebbe più verosimile attribuire ai due pigmenti una delle seguenti formule:

al pigmento Prodigiosino-simile:

OCH_3
C_9H_{19}—
CH_3— —CH= — —CH_3
NH N NH

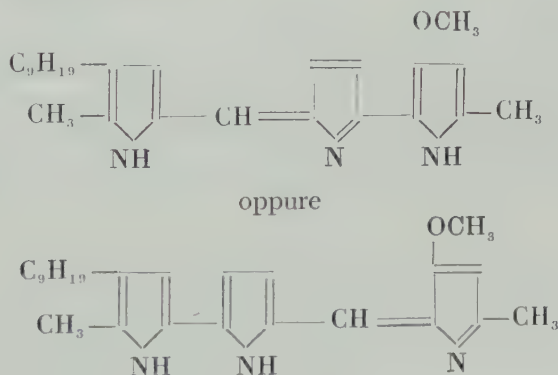
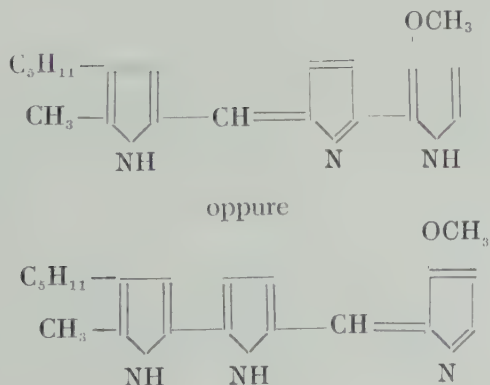
oppure

OCH_3
C_9H_{19}—
CH_3— — —CH= —CH_3
NH NH N

alla Prodigiosina:

OCH_3
C_5H_{11}—
CH_3— —CH= —
NH N NH

oppure

OCH_3
C_5H_{11}—
CH_3— — —CH=
NH NH N

Tali strutture richiedono ovviamente conferma con ulteriori indagini, sia nel campo analitico che in quello sintetico.

Napoli, Istituto di Chimica Organica dell'Università, Ottobre 1959.

Parte sperimentale

Ossidazione della prodigiosina.

80 mg di prodigiosina cloridrato [2]) disciolti in 10 cc di acetone e addizionati di 5 cc di K_2CO_3 2N e di 3-4 cc di H_2O, si trattano con 540 mg di $KMnO_4$ finemente polverizzato, a piccole aggiunte. Terminata l'ossidazione, dopo avere aggiunto 2-3 cc di H_2O si allontana l'acetone in corrente d'aria, si riscalda all'ebollizione e si filtra dal MnO_2. Si acidifica la soluzione limpida a pH 4-4,5 e si separa per centrifugazione l'acido ossalico, dopo averlo precipitato, sotto forma di ossalato di calcio, con 2-3 gocce di soluzione di $CaCl_2$ al 20%. Si estrae con etere; si evapora l'etere in una provettina e si riprende il residuo della evaporazione con 0,1 cc di H_2O distillata. La soluzione acquosa così ottenuta viene usata per la cromatografia.

Su di un foglio di carta Whatman N. 1 (cromatografia discendente) viene esaminata la soluzione contenente la miscela di degradazione della prodigiosina, in parallelo a campioni autentici degli acidi 2-pirrolcarbonico (III), 2,5-pirroldicarbonico (II), 4-metossi-2-pirrolcarbonico (XII), 4-amil-5-metil-2-pirrolcarbonico (XI). Adoperando quale solvente la miscela Propanolo-NH_3 33%-H_2O (80 : 4 : 16) e spruzzando con DZA, la prodigiosina produce tutta una serie di macchie di vario colore, tra cui:

una macchia rossa a Rf = 0,13, corrispondente a (III)
una macchia rossa a Rf = 0,34, incognita
una macchia rossa a Rf = 0,52, corrispondente a (II)
una macchia azzurra a Rf = 0,47, molto simile a (XII)
una macchia arancione a Rf = 0,84, corrispondente a (XI).

La presenza nella miscela di degradazione della prodigiosina degli acidi (II), (III) e (XI) ed anche del probabile isomero di (XII) è stata confermata effettuando anche la cromatografia in butanolo-NH_3 2N (50 : 50).

Per quanto riguarda la macchia azzurra a Rf = 0,47, questa, pur identica nel colore, non coincide esattamente con l'acido 4-metossi-2-pirrolcarbonico (XII) ed è probabilmente fornita dall'isomero (VII) non ancora noto.

Gli acidi pirrolici usati come confronto sono stati preparati con metodi

---

[2]) Si è partiti da un estratto idroacetonico della massa batterica gentilmente fornitaci dall'Istituto Sieroterapico Italiano che qui si ringrazia. Questo estratto, reso limpido per centrifugazione, fu estratto più volte con etere di petrolio a p.e. 30-50°. La prodigiosina è stata estratta e purificata sotto forma di cloridrato così come indicato da Wrede loc. cit.

già descritti in letteratura. L'acido (XI) è stato preparato a partire dal 4-valeroil-5-metil-2-carbetossipirrolo (dinitrofenilidrazone: aghi rossi da acido acetico a Pf. 231-233°C; all'analisi: trovato N% = 16,27, per $C_{19}H_{23}O_6N_5$ calcolato N% = 16,78).

Il chetoacido, ridotto a 180°C in alcool in presenza di Nichel Raney in autoclave a basculamento, fornisce il 4-amil-5-metil-2-carbetossipirrolo a Pf. 54°C [5]. L'acido che si ottiene saponificando pochi mg per volta di estere risulta cromatograficamente puro. Si rivela facilmente con DZA, producendo macchie giallo-arancione (questo colore, a volte, per cause non ben definite, vira al gialloverde) aventi i seguenti Rf:

in etanolo-NH_3 33%-H_2O (80 : 4 : 16)	Rf = 0,84
in butanolo-ac. acetico-H_2O (40 : 10 : 50)	Rf = 0,94
in butanolo-NH_3 2N (50 : 50)	Rf = 0,50

L'acido (XI), specialmente se non molto puro, si altera all'aria, colorandosi in rosso. Nella cromatografia, la parte alterata rossa si smista però al fronte del solvente.

RIASSUNTO. — A seguito di precedenti ricerche è stata sottoposta ad ossidazione permanganica la prodigiosina. Il pigmento fornisce tutta una serie di prodotti di degradazione fra i quali vengono identificati per cromatografia su carta gli acidi 2-pirrolcarbonico, 2,5-pirroldicarbonico, 4-amil-5-metil-2-pirrolcarbonico, ed un altro acido cui compete molto probabilmente la struttura di acido 3-metossi-2-pirrolcarbonico. Alla luce di questi risultati e considerando le strette analogie esistenti fra la prodigiosina $C_{20}H_{25}ON_3$ e un pigmento prodigiosino-simile, $C_{25}H_{35}ON_3$, da noi isolato in precedenza, si propongono due possibili formule di struttura.

SUMMARY. — Following previous researches, prodigiosin has been oxidized by means of $KMnO_4$. Among the various degradation products, the following acids were identified by paper chromatography: 2-pyrrolecarboxilic acid, 2,5-pyrroledicarboxilic acid, 4-amyl-5-methyl-2-pyrrolecarboxilic acid, and another compound whose structural formula corresponds very likely to 3-methoxy-2-pyrrolecarboxilic acid. On the basis of these results and of the close relation existing between prodigiosin $C_{20}H_{25}ON_3$ and prodigiosin-like pigment $C_{25}H_{35}ON_3$ two possible structures for both pigments are suggested.

BIBLIOGRAFIA

[1] Per la bibliografia sulla prodigiosina vedasi: H. FISCHER, H. ORTH. *Die Chemie des Pyrrols*, Band I Akademische Verlagsgesellschaft M.B.H. - Leipzig, 1934.

[2] A. TREIBS, R. GALLER. *Versuche zur Frage der Konstitution des Prodigiosins*. Angew. Chem., **70**, 57 (1958).

[3] R. A. NICOLAUS, R. NICOLETTI, F. ARCAMONE. *Sulla struttura di un pigmento prodigiosino-simile*. Ricerca Sci., **28**, 2314 (1958). — R. A. NICOLAUS, G. NARNI, M. PIATTELLI, A. VITALE. *Sugli acidi pirrolcarbonici*. Nota XII. *Sintesi di acidi alchilpirrolici in relazione alla struttura di un pigmento prodigiosino-simile*. Rend. Acc. Sc. fis. e mat., Serie 4, Volume XXVI. Napoli, 1959.

[4] R. A. NICOLAUS, G. NARNI, M. PIATTELLI, A. VITALE. *Sugli acidi pirrolcarbonici*. Nota XII. Loc. cit.

[5] H. FISCHER, K. GANGL. *Synthese eines Tripyrrylmethens und eines Dipyrro-pyrons. ein Beitrag zur Konstitution des Prodigiosins*. Z. physiol. Chem., **267**, 201 (1941).

Sul genere aritmetico di una superficie algebrica

Nota I del socio ordinario **Nicolò Spampinato**

(Adunanza del dì 7 novembre 1959)

Premessa.

In un lavoro precedente [1]) in corrispondenza ad una data curva algebrica piana sono stati introdotti due caratteri proiettivi (*ordine completo* e *carattere cuspidale*) la cui differenza risulta nulla quando e solo quando la curva è di genere $p=1$, cioè è una curva ellittica. Quando tale differenza è non nulla risulta sempre divisibile per 4, ed il quoto dà l'intero $p-1$ (nullo nel caso precedente).

Consideriamo ora una superficie algebrica; vedremo che in corrispondenza vengono introdotti due caratteri proiettivi la cui differenza risulta nulla quando e solo la superficie ha eguale ad 1 quell'invariante birazionale assoluto che si riduce al genere p di una sezione piana se è rigata, cioè l'invariante $-p_a$ (opposto del genere aritmetico p_a della superficie). Quando tale differenza è non nulla risulta sempre divisibile per 24 ed il quoto dà l'intero $(-p_a)-1$ (nullo nel caso precedente).

Nel caso della curva piana C_1 di classe m_1, con k_1 cuspidi ed i_1 flessi, i due caratteri proiettivi di cui sopra sono l'ordine completo $\eta_1 = n_1 + m_1$ ed il carattere cuspidale $\sigma_1 = k_1 + i_1$ e si ha la formola generale:

$$\sigma_1 - \eta_1 = 4\,(p_1 - 1). \tag{1}$$

Nel caso della superficie s^n, indicati con η_1 e σ_1 l'ordine completo ed il carattere cuspidale di una generica sezione piana, e *con K il numero delle sezioni piane cuspidate, con piani passanti per un generio punto dell'S_3 ambiente della superficie*, tali due caratteri proiettivi di cui sopra, per la superficie, sono dati da $6\eta_1 + K$ e $6\sigma_1$, e si ha la formola generale:

$$6\,\sigma_1 - (6\,\eta_1 + K) = 24\,(-p_a - 1). \tag{2}$$

---

[1]) Spampinato N. *Il genere di una curva algebrica di S_r in funzione del carattere cuspidale e dell'ordine completo della curva.* Giornale di Matematiche di Battaglini, Vol. LXXXIV della 5ª Serie, 1956.

Si noti esplicitamente che se la superficie s^n è rigata la (2), relativa alla superficie, equivale alla (1) relativa ad una sezione piana C_1^n della superficie, perchè in tal caso è $K = O$ e $-p_a = p_1$.

DIMOSTRAZIONE DELLA (2).

La relazione (2) si ricava dalla relazione che lega i tre caratteri K, p_1 e p_a della s^n [2]):

$$K = 24\,(p_a + p_1), \tag{3}$$

tenendo conto della (1). Infatti dalla (3) si ricavano successivamente le relazioni:

$$-K = 24\,(-p_a - p_1) \tag{3$_1$}$$

$$-K = 24\,[(-p_a - 1) - (p_1 - 1)] \tag{3$_2$}$$

$$-K = 24\,[(-p_a - 1)] - 6.4\,(p_1 - 1) \tag{3$_3$}$$

Quest'ultima relazione per la (1) dà:

$$-K = 24\,[(-p_a) - 1] - 6\,(\sigma_1 - \eta_1) \tag{4}$$

e quindi:

$$6\,\sigma_1 - 6\,\eta_1 - K = 24\,[(-p_a) - 1] \tag{5}$$

cioè la (2) che volevasi dimostrare.

È bene notare esplicitamente che per una curva algebrica C_1^n la differenza dei due caratteri proiettivi σ_1 ed n_1 risulta nulla quando e solo quando la C^n è in genere $p = 1$, cioè è ellittica. Per la supercifie algebrica s^n la differenza dei due caratteri proiettivi $6\sigma_1$ e $(6\eta_1 + K)$ risulta nulla quando e solo quando è di genere aritmetico $p_a = 1$, cioè è ellittica o iperellittica [3]).

RIASSUNTO. — S'introducono due interi, caratteri proiettivi di una data superficie algebrica, la cui differenza risulta sempre divisibile per 24, ed il quoto dà l'invariante birazionale $-p_a - 1$, con p_a genere aritmetico della superficie.

SUMMARY. — Two integers, projective characters of a given algebraic surface are introduced. Their difference is always divisible by 24 and the quotient gives the birational invariant $-p_a - 1$, where p_a is the arithmetical gender of the surface.

---

[2]) FEDERICO ENRIQUEZ. *Le superficie algebriche,* pag. 182.
[3]) *Loc. cit.* [2]), pag. 163-164.

Sul genere aritmetico di una superficie algebrica.

Nota II del socio ordinario **Nicolò Spampinato**

(Adunanza del dì 7 dicembre 1959)

Premessa. — In questa seconda nota si determina un'altra coppia di caratteri proiettivi di una data superficie algebrica dell'S_3 complesso la cui differenza risulta divisibile per 24 ed il quoto dà l'invariante birazionale p_a+1, con p_a genere aritmetico della superficie. A tal fine si premette una formola per il calcolo del genere di una curva piana indipendente dall'ordine di questa curva, ma dipendente dalla classe, oltre che dal numero di cuspidi e di flessi.

1. Nel piano complesso sia data una curva algebrica irriducibile C di ordine n, di classe m, con i flessi e k cuspidi. Fra tali caratteri proiettivi della C e il suo genere p si hanno le due relazioni:

$$(1) \qquad 2(p-1) = m + k - 2n$$

$$(2) \qquad 2(p-1) = n + i - 2m,$$

che sommate membro a membro dànno la relazione:

$$(3) \qquad 4(p-1) = (k+1) - (n + m).$$

In ciascuna delle relazioni (1), (2), (3), di cui possiamo servirci per il calcolo del genere p della curva C in funzione di caratteri proiettivi, interviene l'ordine n della C. È bene avere una formola per il calcolo di p indipendente dall'ordine n, ma in funzione dei soli caratteri m, i, k che dipendono dalla C come insieme delle ∞^1 coppie punto retta tangente, ovvero come insieme dei suoi ∞^1 elementi differenziali E_1. A tal fine moltiplicando per 2 la (2) si ha la relazione:

$$(2') \qquad 4(p-1) = 2n + 2i - 4m,$$

e sommando membro a membro la (1) con la (2′) si ha la relazione:

$$((1)) \qquad 6(p-1) = (2i + k) - 3m.$$

Si ha perciò:

I) *La differenza fra gl'interi* $2i + k$ *e* $3m$ *è un invariante birazionale della curva* C, *multiplo di* 6, *e si ha relazione* ((1)) *fra tale intero ed il genere della* C. *Esso risulta nullo quando e solo quando la* C *è una curva ellittica.*

2. Nell'S_3 complesso sia data una superficie algebrica F con la generica sezione piana C di genere p, con K sezioni piane cuspidate poste in piani di una stella col centro in un generico punto di S_3. Fra tali due caratteri della F ed in genere aritmetico p_a di detta superficie si ha la relazione (ENRIQUEZ, *Le superficie algebriche*, pag. 182):

$$24p_a = K - 24p. \tag{4}$$

La (4), dà la relazione:

$$24(p_a + 1) = K - 24(p - 1). \tag{5}$$

Indicando con m, i, k la classe, il numero dei flessi ed il numero di cuspidi della generica sezione piana C della F si ha la relazione ((1)) sopra dimostrata, che moltiplicata per 6 e sostituita nella (5) dà la relazione:

$$24(p_a + 1) = K - 4(2i + k - 3m) \tag{6}$$

dalla quale si ricava la relazione:

$$24(p_a + 1) = (12m + K) - (8i + 4k). \tag{(2)}$$

Si ha perciò:

II) *La differenza fra gl'interi* $12m + K$ *e* $8i + 4k$ *è un invariante birazionale assoluto della superficie* F *multiplo di* 24, *e si ha la relazione* ((2)) *fra tale intero ed il genere aritmetico della* F. *Esso risulta nullo quando e solo quando la* F *è di genere aritmetico* $p_a = -1$.

NOTA. — Si noti esplicitamente che se per la superficie F è nullo il carattere K dalla ((2)), dividendo i due membri per 4 si ricava la relazione:

$$6(p_a + 1) = 3m - (2i + k) = 6(p - 1)$$

e quindi deve essere $p_a = -p$, come doveva risultare per la (4).

Si noti pure che la ((2)) dà pure una formola che permette di calcolare il genere aritmetico p_a della superficie F indipendente dall'ordine n e dal genere p della sezione piana, ma con soli caratteri proiettivi della F come insieme dei suoi ∞^3 E_1, e precisamente dei caratteri m, i, k e K.

RIASSUNTO. — S'introducono due interi, caratteri proiettivi di una data superficie algebrica, la cui differenza risulta sempre divisibile per 24, ed il quoto dà l'invariante birazionale $p_a + 1$, con p_a genere aritmetico della superficie.

SUMMARY. — Two integers, projective characters of a given algebraic surface are introduced. Their difference is always divisible by 24 and the quotient gives the birational invariant $p_a + 1$, where p_a is the arithmetical gender of the surface.

Processi verbali delle tornate accademiche dell'anno 1959.

Processo verbale dell'adunanza del dì 3 gennaio 1959.

Assistono all'adunanza il vice-presidente Salfi, il segretario D'Erasmo, i soci ordinari residenti Carrelli, Colamonico, Franciosi, Imbò, Malquori, Miranda, Pierantoni, Scherillo, Spampinato, Tolotti, il socio ordinario non residente Picone ed i corrispondenti Beretta, Cennamo, Colucci, Covello, Galgano, Giangreco, Nicolaus, Nicolini e Orrù.

Il segretario legge il processo verbale dell'adunanza 6 dicembre, che è approvato.

La Commissione Franciosi, Tolotti e Giangreco riferisce sulla nota del dott. Tullio Renzulli dal titolo *Il problema dell'equilibrio elastico in presenza di attrito nei vincoli*, proponendone l'inserzione nel Rendiconto. — L'Accademia approva all'unanimità.

Il socio Picone presenta una sua nota dal titolo *Su un problema di calcolo che concerne le vibrazioni molecolari*, e ne discorre.

Il socio Malquori presenta una nota del prof. Riccardo Sersale dal titolo *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* Nota I. *Herschelite da vetro ricavato attraverso la fusione di roccia eminentemente sanidinica.* — Il presidente incarica la Commissione composta dai soci Malquori, Scherillo e D'Erasmo di riferire su questo lavoro nella prossima tornata.

Il socio Covello presenta due note, delle quali la prima, dovuta a Mario Covello, Giuseppe Romano ed Eugenio Piscopo, ha per titolo *La Withania somnifera Dun.* Nota I. *Frazionamento cromatografico dei costituenti basici;* mentre la seconda, dovuta a Mario Covello e Maria Luisa Boisio, riguarda la *Variazione del potere amilolitico dell'orzo nel corso della germogliazione in rapporto alla presenza di biocatalizzatori nell'acqua di macerazione. Azione di alcuni aminoacidi.* Nota III.

Il socio Nicolaus presenta due note: una del dott. Mario Piattelli e dello stesso socio Rodolfo Alessandro Nicolaus *Sulla struttura della porfirina* A. Nota I.; l'altra di R. A. Nicolaus, della dott. Rachele Scarpati e del signor Ciro Forino *Sugli acidi pirrolcarbonici.* Nota X. *Ossidabilità degli acidi metilpirrolici.*

La Commissione Giordani, Malquori e Beretta, incaricata dall'Accademia di riferire sul concorso al premio biennale per gli anni 1957-58, scaduto il 31 ottobre 1958, sul tema « *Studi e ricerche sulla cinetica chimica* », legge la propria Relazione, la quale conclude con la proposta unanime di assegnare il premio di L. 50.000 all'autore dell'unica memoria presentata al concorso e contrassegnata dal motto: « *Altam supra volat ardea nubem* ».

Messa ai voti tale proposta, è accolta all'unanimità dall'Accademia. A norma del bando di concorso in data 1° gennaio 1957, la busta suggellata contenente il nome dell'autore della memoria premiata sarà aperta dal Presidente Generale della Società nella prossima tornata plenaria di questa.

In seduta privata, completando la discussione iniziata nell'adunanza precedente, l'Accademia stabilisce che le note e le memorie da stamparsi nei nuovi volumi di Rendiconti e di Atti siano corredate da due sunti, l'uno in lingua italiana, l'altro in lingua inglese, che andranno alla fine di ciascun lavoro. La redazione di detti sunti spetterà ai singoli autori.

Processo verbale dell'adunanza del dì 7 febbraio 1959.

Partecipano all'adunanza, presieduta dal presidente Nobile, i soci ordinari residenti Catalano, Colamonico, D'Erasmo (segretario), Franciosi, Imbò, Malquori, Pierantoni, Salfi, Scherillo ed i corrispondenti Beretta, Giangreco, Nicolaus, Orrù e Penta.

Il segretario legge il processo verbale dell'adunanza 3 gennaio, che è approvato. Indi comunica il programma della Celebrazione Spallanzaniana, che avrà luogo a Reggio Emilia e a Pavia dal 2 al 7 maggio 1959, e l'invito di quel Comitato organizzatore a presenziare alla cerimonia inaugurale, possibilmente con un delegato e in ogni modo con un messaggio. — L'Accademia aderisce cordialmente.

Legge quindi la lettera 30 gennaio del Presidente del Consiglio Nazionale delle Ricerche, il quale invita la Presidenza della Società di Scienze, Lettere ed Arti in Napoli a segnalare, prima del 30 giugno 1959 con proposta motivata, una persona o Ente, italiano o straniero, che sia ritenuto meritevole del « Premio internazionale Cristoforo Colombo 1959 » di lire 5.000.000, da conferirsi in Genova nel venturo mese di Ottobre e riservato, per quest'anno, alle telecomunicazioni.

Fra le pubblicazioni recentemente pervenute in omaggio, il Segretario segnala il volume *Studi geografici pubblicati in onore del prof. Renato Biasutti,* offerto dalla Società di studi geografici di Firenze. Su proposta del socio Colamonico, l'Accademia delibera l'invio di un telegramma di auguri al collega, che continua la sua attività scientifica con inesausta lena.

La Commissione Malquori, Scherillo e D'Erasmo riferisce sulla nota del prof. Riccardo Sersale dal titolo *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* Nota I. *Herschelite da vetro ricavato attraverso la fusione di roccia eminentemente sanidinica,* proponendone la inserzione nel Rendiconto. — L'Accademia unanime approva.

Il socio Catalano, presentando ed offrendo all'Accademia la prima copia della *Storia dell'Orto Botanico di Napoli,* volume testè stampato e ancora non distribuito, che è un « Contributo ad una sintesi della Storia universale della Botanica », ne espone un riassunto, destinato all'inserzione nel Rendiconto. — Il presidente, a nome dei consoci, ringrazia.

Il socio corrispondente Penta presenta, per il medesimo periodico, una sua nota dal titolo *Contributo alla sistematica delle frane,* e ne discorre.

Il socio Malquori presenta tre note: una dei dott. Leopoldo Massimilla, Vittorio Betta e Carlo Della Rocca, *Sull'efflusso di sistemi fluidizzati: solido-gas, attraverso fori di piccolo diametro;* una seconda del prof. Riccardo Sersale *Sulla natura zeolitica del tufo cosiddetto « lionato » della regione vulcanica dei Colli Albani;* ed una terza, dello stesso prof. Sersale, dal titolo *Analogie costituzionali fra il trass renano ed il tufo giallo napoletano.* — Il presidente incarica la Commissione costituita dai soci Malquori, Giangreco e Imbò di riferire sulla prima di esse, e la Commissione Malquori, Scherillo e D'Erasmo di presentare una relazione sulle altre due note nella prossima adunanza.

Processo verbale dell'adunanza del dì 7 marzo 1959.

Assistono all'adunanza, presieduta dal presidente Nobile, i soci ordinari residenti Colamonico, D'Erasmo (segretario), Franciosi, Imbò, Malquori, Pierantoni, Scherillo, Spampinato ed i corrispondenti Beretta, Covello, Giangreco, Nicolini ed Orrù. Scusano l'assenza i soci Salfi, Nicolaus e Penta.

Il segretario legge il processo verbale dell'adunanza 7 febbraio, che è approvato. Indi comunica che nell'adunanza plenaria del dì 8 febbraio, in conformità del bando di con-

corso, il Presidente generale procedette all'apertura della busta suggellata contrassegnata dal motto *Altam supra volat ardea nubem*, e che risultò autore della memoria premiata dall'Accademia nel concorso al premio biennale per il 1957-58 la prof. Liliana Jannelli, dell'Istituto di Chimica fisica dell'Università di Napoli.

Presenta poscia l'Annuario 1959 della Società Nazionale di Scienze, Lettere ed Arti, già distribuito nello scorso mese ai soci, ed il volume XXV della 4ª serie del Rendiconto, attualmente in corso di distribuzione, e dà lettura di una lettera della prof. Jannelli, che ringrazia l'Accademia per l'attribuzione del premio biennale 1957-58.

Comunica poi le richieste di cambio recentemente pervenute da parte dell'Università « Rolando Eötvös » di Budapest, che offre i suoi *Annales Universitatis Scientiarum Budapestinensis de Rolando Eötvös nominatae, Sectio mathematica*, e da parte della Polish Academy of Sciences, Nencki Institute of experimental biology, di Varsavia, che offre i suoi *Acta biologiae experimentalis*. — L'Accademia acconsente.

Dà infine notizia dei concorsi ai premi di studio dott. Alessandro Bonavera per il 1959, banditi dall'Accademia delle Scienze di Torino e segnala, fra le pubblicazioni recentemente pervenute in omaggio, il volume sulle Fondazioni Angelo Della Riccia.

Il socio Colamonico presenta ed offre in omaggio la seconda memoria illustrativa della *Carta della utilizzazione del suolo*, relativa alla Sicilia, compilata dal consocio Milone, mettendone in particolare rilievo i pregi. — Il presidente, a nome dell'Accademia, ringrazia.

La Commissione Malquori, Giangreco e Imbò riferisce sulla nota dei dott. Leopoldo Massimilla, Vittorio Betta e Carlo Della Rocca, *Sull'efflusso di sistemi fluidizzati: solido-gas, attraverso fori di piccolo diametro*, proponendone l'accoglimento per l'inserzione nel Rendiconto.

Di uguale parere è la Commissione Malquori, Scherillo e D'Erasmo nei riguardi delle due note del prof. Riccardo Sersale, *Sulla natura zeolitica del tufo cosiddetto « lionato » della regione vulcanica dei Colli Albani*, e sopra le *Analogie costituzionali fra il trass renano ed il tufo giallo napoletano*.

A voti unanimi l'Accademia approva le conclusioni delle due Commissioni per la stampa delle predette tre note.

Il segretario presenta — a nome del socio corrispondente Nicolaus, che scusa l'assenza — le quattro note appresso indicate:

a) dott. Rachele Scarpati e prof. Rodolfo Alessandro Nicolaus, *Sugli acidi pirrolcarbonici*. Nota XI. *Ossidabilità dell'acido 2,3,4-pirroltricarbonico in relazione a sistemi naturali a scheletro pirrolico;*

b) prof. Rodolfo Alessandro Nicolaus e dott. Giuseppe Narni, Mario Piattelli, Achille Vitale, *Sugli acidi pirrolcarbonici*. Nota XII. *Sintesi di acidi alchilpirrolici in relazione alla struttura di un pigmento prodigiosino-simile;*

c) dott. Mario Piattelli e prof. Rodolfo Alessandro Nicolaus, *Sulla struttura della porfirina* A. Nota II;

d) prof. Rodolfo Alessandro Nicolaus e dott. Rosario Nicoletti, *Una nuova sintesi della metossimaleinimmide*.

Il socio Malquori presenta, per il Rendiconto, una nota del prof. Riccardo Sersale, dal titolo *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale*. Nota II. *Alterazione di ossidiane leucotefritiche artificiali*. — Il presidente incarica la Commissione Malquori, Scherillo e D'Erasmo di riferire su questo lavoro nella prossima tornata.

Il socio corrispondente Beretta presenta una nota della prof. Liliana Jannelli dal titolo *Cinetica delle reazioni lente. Influenza dei sostituenti sulla velocità di reazione. Acetilazione dell'alcool metilico*. — Poichè il detto lavoro, su relazione della Commissione Giordani, Malquori e Beretta, fu considerato meritevole del premio biennale accademico

1957-58, l'Accademia è unanime nell'approvarne la inserzione nel Rendiconto, senza che occorra un ulteriore esame di esso.

Il socio Franciosi presenta una nota del prof. Tullio Renzulli *Sulla determinazione dei carichi critici.* Viene incaricata di riferire su di essa la Commissione composta dai soci Franciosi, Tolotti e Giangreco

Il socio Spampinato presenta una sua nota *Sulla rappresentazione finita di elementi differenziali dell'S_r complesso.* Nota II.

Il socio corrispondente Giangreco presenta una nota del dott. Cesare Foti dal titolo *L'instabilità flesso-torsionale al di là dei limiti elastici di una trave appoggiata agli estremi con un carico concentrato in un punto generico.* — Il presidente nomina la Commissione Giangreco, Franciosi e Tolotti perchè riferisca su questo lavoro nella successiva adunanza.

Processo verbale dell'adunanza del dì 4 aprile 1959.

Partecipano all'adunanza, presieduta dal presidente Nobile, i soci ordinari residenti Colamonico, D'Erasmo (segretario), Franciosi, Malquori, Pierantoni, Salfi, Scherillo, Spampinato ed i corrispondenti Beretta, Colucci, Nicolaus, Nicolini e Orrù. Scusano l'assenza i soci Imbò e Penta.

Il segretario legge il processo verbale della tornata 7 marzo, che è approvato. Indi comunica la Ministeriale 26 marzo 1959, n. 794, la quale partecipa l'avvenuta approvazione della nomina dei professori Mario Salfi e Geremia D'Erasmo, rispettivamente a vice-presidente per il 1959 e a segretario per il 1959-1961 della Classe di Scienze fisiche e matematiche. Informa quindi che la *Beaudette Foundation for Biological Research* di Solvang, California, ha chiesto il cambio del Rendiconto col nuovo periodico *Pacific Naturalist.* — L'Accademia acconsente.

La Commissione Malquori, Scherillo e D'Erasmo, incaricata di riferire sulla nota del prof. Riccardo Sersale, dal titolo *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* Nota II. *Alterazione di ossidiane leucotefritiche artificiali,* ne propone l'accoglimento per la stampa nel Rendiconto.

Uguale parere, favorevole all'inserzione nel medesimo periodico, esprime la Commissione Franciosi, Tolotti e Giangreco nei riguardi della nota del prof. Tullio Renzulli *Sulla determinazione dei carichi critici,* e di quella del dott. Cesare Foti sopra *L'instabilità flesso-torsionale al di là dei limiti elastici di una trave appoggiata agli estremi con un carico concentrato in un punto generico.*

Con tre distinte votazioni l'Accademia approva all'unanimità le suddette proposte.

Il socio Spampinato presenta, per il Rendiconto, una sua nota *Sui due ordini completi di una superficie dell'S_3 come ente bidimensionale di calotte piane e tridimensionale di E_1.*

Il socio Malquori presenta due note del prof. Riccardo Sersale: *Sulla natura zeolitica del « peperino » romano,* e *Sulla natura zeolitica del tufo « lionato ».* Nota II. *Risultati dell'esame di altri campioni provenienti dalla regione vulcanica dei Colli Albani.* — Il presidente incarica la Commissione Malquori, Scherillo e D'Erasmo di riferire su questi lavori nella prossima adunanza.

Lo stesso Malquori presenta una nota dei dottori Leopoldo Massimilla e Gennaro Volpicelli dal titolo *Sulla dispersione di getti intermittenti di liquido in altro liquido più denso.* — È incaricata della relativa relazione la Commissione composta dai soci Malquori, Tolotti e Franciosi.

Il socio corrispondente Beretta presenta una nota dei dottori Liliana Jannelli e Paolo Giordano-Orsini, riguardante lo *Studio del sistema pirrolo-benzene. Comportamento crioscopico.* — Il presidente nomina la Commissione Beretta, Malquori e Nicolaus, con l'incarico di riferire su questo lavoro.

Il socio corrispondente Nicolaus presenta una nota del dott. Mario Piattelli sulla *Sintesi dell'acido citopirrolico*, sulla quale riferirà, per invito del presidente, la Commissione composta dai soci Nicolaus, Bakunin e Beretta.

Lo stesso socio presenta inoltre le due note seguenti: *a)* Rodolfo Alessandro Nicolaus, Mario Dubini e Rosario Nicoletti. *L'acido 3-(χ-ossietil)-4 metil-2,5-pirroldicarbonico nell'ossidazione dell'ematoporfirina IX*; *b)* Achille Vitale, Mario Piattelli e Rodolfo Alessandro Nicolaus, *Sugli acidi pirrolcarbonici* (Nota XIII). *Sulla preparazione dell'acido 2,3,4,5-pirroltetracarbonico.*

Il socio tesoriere Scherillo presenta il bilancio consuntivo dell'anno 1958. — L'Accademia nomina revisori dei conti i soci Imbò e Tolotti.

Processo verbale dell'adunanza del dì 2 maggio 1959.

Partecipano all'adunanza i soci ordinari residenti Colamonico, D'Erasmo (segretario), Diamare, Franciosi, Imbò, Malquori, Miranda, Nobile, Pierantoni, Scherillo ed i corrispondenti Beretta, Colucci, Giangreco, Greco, Nicolaus e Orrù.

Presiede il presidente Nobile, segretario il socio D'Erasmo.

Il segretario legge il processo verbale dell'adunanza 4 aprile, che è approvato. Indi comunica la Relazione sul conferimento del Premio Internazionale Modesto Panetti per la meccanica applicata (1958), inviata dal Presidente dell'Accademia delle Scienze di Torino, e l'invito della Società Italiana per il progresso delle Scienze a partecipare, mediante un rappresentante, alla riunione che la SIPS terrà a Trieste dal 4 al 9 giugno p.v.

Fra le pubblicazioni recentemente pervenute in omaggio sono segnalati il vol. XI, 1958, n. s. di *Delpinoa*, offerto dal consocio Catalano, e un opuscolo sopra *Il vulcanismo meridionale nell'opera di Giuseppe De Lorenzo*, offerto dal socio D'Erasmo. — Il presidente, a nome dell'Accademia, ringrazia i donatori.

Il socio Diamare presenta ed offre in omaggio alcune sue recenti pubblicazioni, riguardanti ricordi personali sugli anni passati nella Stazione Zoologica di Napoli, rilievi e riflessioni sulla istofisiologia della secrezione lattea e sulle relazioni esistenti tra gonadi ed equivalenti surrenali, nonchè studi e ricerche sulle fibre muscolari striate, sui lipoidi, sulle cellule tiazinofile, sul sistema nervoso simpatico, discorrendone brevemente. — Il presidente ringrazia il consocio del pregevole dono e si compiace con lui per la continuata attività nel campo della ricerca scientifica.

Su proposta delle rispettive Commissioni, nominate nella precedente adunanza di aprile, l'Accademia approva all'unanimità, con separate votazioni, l'inserzione nel Rendiconto delle cinque note seguenti:

1) Riccardo Sersale, *Sulla natura zeolitica del « peperino » romano* (presentata dal socio Malquori);

2) Riccardo Sersale, *Sulla natura zeolitica del tufo « lionato »*. Nota II. *Risultati dell'esame di altri campioni provenienti dalla regione vulcanica dei Colli Albani* (presentata dal socio Malquori);

3) Leopoldo Massimilla e Gennaro Volpicelli, *Sulla dispersione di getti intermittenti di liquido in altro liquido più denso* (presentata dal socio Malquori);

4) Liliana Jannelli e Paolo Giordano Orsini, *Studio del sistema pirrolo-benbene. Comportamento crioscopico* (presentata dal socio Beretta);

5) Mario Piattelli, *Sintesi dell'acido citopirrolico* (presentata dal socio Nicolaus).

Il socio corrispondente Giangreco presenta due note, delle quali la prima, dovuta al dott. Giovanni Menditto, ha per titolo *Contributo alla determinazione dei coefficienti ela-*

stici per archi ad asse ellittico, e la seconda, dovuta al signor Mario Como, riguarda *La sezione a doppio T nella fase di completa plasticizzazione in presenza di sforzo normale, taglio e momento flettente.* — Il presidente incarica della relazione su questi lavori la Commissione costituita dai soci Franciosi, Giangreco e Tolotti.

Il socio Franciosi presenta una nota del dott. Giuliano Augusti sopra *Le linee di influenza per distorsioni viaggianti nel calcolo in fase elasto-plastica di strutture monodimensionali inflesse.* È incaricata di riferire su di essa la Commissione Miranda, Franciosi, Giangreco.

Il socio corrispondente Beretta presenta una nota della prof. Liliana Jannelli e del dott. Paolo Giordano Orsini dal titolo *Studio della associazione piridina-pirrolo.* Su questo lavoro riferirà nella prossima adunanza la Commissione costituita dai soci Beretta, Malquori e Nicolaus.

Il socio Malquori presenta tre note del prof. Riccardo Sersale:

1) *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* Nota III. *Analcimizzazione di ossidiane basaltiche artificiali;*

2) *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* Nota IV. *Analcimizzazione di materiali piroclastici alcalitrachitici;*

3) *Sulla natura zeolitica dei tufi verdi della regione flegrea.* — Il presidente nomina la Commissione Malquori, Scherillo e D'Erasmo, invitandola a riferire su tali lavori nella ventura tornata.

Il socio corrispondente Greco presenta una nota del dott. Giovanni Aquaro dal titolo: *Un criterio di compattezza per insiemi di applicazioni non continue.* Riferirà su di essa, in altra adunanza, la Commissione costituita dai soci Greco, Miranda e Caccioppoli.

Processo verbale dell'adunanza del dì 6 giugno 1959.

Assistono all'adunanza i soci ordinari residenti Catalano, Colamonico, D'Erasmo, Diamare, Franciosi, Nobile, Pierantoni, Salfi, Scherillo, Spampinato, Tolotti, ed i corrispondenti Beretta, Cennamo, Giangreco, Greco, Nicolaus, Nicolini, Orrù. Scusano l'assenza i soci Imbò e Penta.

Presiede il presidente Nobile, segretario il socio D'Erasmo.

Il segretario legge il processo verbale dell'adunanza 2 maggio, che è approvato.

Il presidente ricorda il tragico evento che lo scorso 8 maggio ha privato l'Accademia del consocio Renato Caccioppoli, ed esprime l'avviso — condiviso da altri colleghi — che di Lui sia rievocata la figura di scienziato e d'insegnante in altra adunanza, non ostante il desiderio, verbalmente espresso dal defunto, di non essere commemorato.

Il segretario rileva dal canto suo, con profondo dolore, la gravissima perdita subìta dal Sodalizio con la scomparsa del collega Caccioppoli, socio della sezione di scienze matematiche dal 1931 al 1938 come corrispondente, e dal 1938 come ordinario residente. Pur volendo rispettare il desiderio di Lui — che per l'insuperato sentimento di modestia che lo distingueva aveva replicatamente manifestata la volontà di non avere commemorazioni — il segretario non può non ricordare la posizione internazionale di primo piano raggiunta dall'eminente collega, a buon diritto considerato come uno dei più geniali cultori della Matematica, precursore di molte moderne teorie, che riguardano non solo i tre campi dell'Analisi — topologico, reale e complesso — ma anche il campo non analitico. Le sue pubblicazioni, disdegnando la facile ricerca, rappresentano, secondo l'unanime giudizio dei matematici d'ogni paese, scoperte che aprono nuovi orizzonti e nuove possibilità o creazione di fecondi metodi di ricerca, e dominano pertanto, con le loro vedute sostanzialmente nuove, non pochi capitoli fra i più elevati e vitali dell'Analisi. Parecchi di tali

contributi — specialmente nei primi anni della rapida, brillantissima carriera del Caccioppoli — furono ospitati nel Rendiconto dell'Accademia di Napoli; molti altri, più recenti, che pur rappresentano apporti di gran pregio, sono stati assicurati alla scienza solo per le affettuose pressioni di colleghi ed amici, che indussero l'autore a decidersi a pubblicare taluni risultati, a cui egli era da tempo pervenuto. Tali meriti ebbero nel 1953 un riconoscimento ufficiale con il conferimento a Renato Caccioppoli del Premio Nazionale della Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali dell'Accademia dei Lincei.

Alla memoria del Collega immaturamente scomparso il Segretario manda il commosso saluto dei consoci tutti, che lo ebbero assai caro.

Il segretario comunica quindi l'invito a partecipare al Convegno di Storia delle Matematiche, promosso dall'Ateneo di Brescia, e al Congresso di Aix-les-Bains, organizzato dalla Société Française des Électriciens.

Fra le pubblicazioni recentemente pervenute in omaggio, sono segnalate quelle dell'Istituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo, offerte dal socio Picone.

L'Accademia approva ad unanimità le proposte delle Commissioni nominate nella precedente adunanza, le quali si dichiarano favorevoli all'accoglimento, per la stampa nel Rendiconto, delle otto note seguenti:

1) Giovanni Menditto, *Contributo alla determinazione dei coefficienti elastici per archi ad asse ellittico* (presentata dal socio Giangreco);

2) Mario Como, *La sezione a doppio T nella fase di completa plasticizzazione in presenza di sforzo normale, taglio e momento flettente* (presentata dal socio Giangreco);

3) Giuliano Augusti, *Le linee di influenza per distorsioni viaggianti nel calcolo in fase elasto-plastica di strutture monodimensionali inflesse* (presentata dal socio Franciosi);

4) Liliana Jannelli e Paolo Giordano Orsini, *Studio della associazione piridina-pirrolo* (presentata dal socio Beretta);

5) Riccardo Sersale, *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* Nota III. *Analcimizzazione di ossidiane basaltiche artificiali* (presentata dal socio Malquori);

6) Riccardo Sersale, *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* Nota IV. *Analcimizzazione di materiali piroclastici alcalitrachitici* (presentata dal socio Malquori);

7) Riccardo Sersale, *Sulla natura zeolitica dei tufi verdi della regione flegrea* (presentata dal socio Malquori);

8) Giovanni Aquaro, *Un criterio di compattezza per insiemi di applicazioni non continue* (presentata dal socio Greco).

Il socio corrispondente Beretta presenta una nota della prof. Liliana Jannelli e del dott. Vincenzo Vitagliano dal titolo *Crioscopia di sistemi binari.* Nota III. *Sistema fenilacetilene-benzene.* — Il presidente incarica la Commissione Beretta, Malquori e Nicolaus di riferire su di essa nella ventura tornata.

Il socio Franciosi presenta una nota del prof. Aldo Raithel sopra *La trave continua a vincoli elastici.* — È incaricata di riferire su questo lavoro la Commissione Franciosi, Tolotti, Giangreco

Il segretario presenta, da parte del socio Malquori che scusa l'assenza, le seguenti due note del prof. Riccardo Sersale: *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* Nota V. *Analcime da vetro ricavato attraverso la fusione dell'haüynofiro di Melfi;* Nota VI. *Analcimizzazione della pozzolana vesuviana.* — Su questi lavori riferirà nella ventura adunanza la Commissione costituita dai soci Malquori, Scherillo e D'Erasmo.

Il socio Nicolaus presenta una nota dei dottori Rachele Scarpati, Giuseppe Del Re

e Teresa Maone dal titolo *Reazioni dei cheteni*. Nota IV. *Sul meccanismo della reazione tra alcuni derivati chetenacetalici e il fenilisocianato*. — È incaricata di riferire su di essa la Commissione Nicolaus, Beretta e Malquori.

Il socio Tolotti legge, anche a nome del collega Imbò, la Relazione dei revisori dei conti sul bilancio accademico per l'anno 1958, la quale conclude con la proposta di approvazione. — L'Accademia accoglie a voti unanimi tale proposta e tributa un vivo plauso al Tesoriere prof. Scherillo per il modo esemplare con cui cura gli interessi del Sodalizio.

Si autorizza il Segretario ad accettare, durante le ferie estive e con le limitazioni in vigore, le note dei soci destinate alla inserzione nel Rendiconto.

Il presente verbale viene redatto, letto ed approvato seduta stante.

Processo verbale dell'adunanza del dì 7 novembre 1959.

Partecipano all'adunanza, presieduta dal presidente Nobile, i soci ordinari residenti Colamonico, D'Erasmo (segretario), Franciosi, Imbò, Malquori, Miranda, Pierantoni, Salfi, Scherillo, Spampinato ed i corrispondenti Covello, Giangreco, Ippolito, Nicolaus e Penta.

Giustificano l'assenza i soci Bakunin e Giordani.

Prima di riprendere i lavori, dopo il consueto intervallo delle ferie estive, il segretario ricorda, con commosse parole, il nuovo lutto che nello scorso settembre ha colpito l'Accademia con la immatura scomparsa del collega prof. Ugo Beretta, titolare della cattedra di Chimica Fisica nella Università di Napoli e socio corrispondente dell'Accademia, nella sezione delle scienze naturali, dal 3 giugno 1950.

Pur lasciando ad altro collega — che, più vicino ad Ugo Beretta per affinità di studi, meglio potè apprezzarne le doti di scrupolosa rigidezza e di costante attaccamento al dovere — il còmpito di tratteggiarne degnamente la nobile figura d'insegnante, di studioso, di organizzatore, il segretario non può fare a meno di ricordare la fervida attività didattica del compianto collega — dimostrata dai vari insegnamenti di Chimica fisica e di Chimica inorganica (II corso) presso la Facoltà di Scienze, e di Chimica generale ed inorganica presso la Facoltà di Architettura e presso l'Accademia Aeronautica di Nisida — e l'interesse delle ricerche scientifiche di Lui, svolte secondo due linee direttrici fondamentali: studi di elettrochimica teorica e di cinetica chimica. Come nel primo di questi campi hanno particolare importanza gli studi sui fenomeni di polarizzazione, condotti con metodi nuovi, che hanno rappresentato il punto di partenza per una serie di ricerche, sue e dei suoi allievi, sul rendimento di energia nell'elettrolisi, nel secondo di essi si distinguono soprattutto quelli riguardanti la cinetica delle reazioni, tanto in fase gassosa, quanto in fase liquida (misure fotocinetiche sull'ozono in luce ultravioletta; studi sulla decomposizione della nitrammide in soluzione, che gli valsero il premio accademico del biennio 1933-1934; andamento della costante di velocità in alcune reazioni bimolecolari a decorso lento ecc.). E tutta la produzione scientifica di Lui si caratterizza e distingue per la precisione del metodo d'indagine, per la scrupolosità nella raccolta e nel vaglio dei dati sperimentali, per la costante preoccupazione di nulla sacrificare alla ricerca della verità.

Inviando alla cara memoria di Ugo Beretta l'espressione di vivo rimpianto dell'Accademia che lo vide in questi anni assiduo alle proprie adunanze, e rinnovando le condoglianze alla desolata vedova e alle cinque creature che ne piangono l'immatura perdita, il segretario si dice sicuro di interpretare l'unanime sentimento dei colleghi tutti.

Indi il segretario comunica:

1) i ringraziamenti della famiglia Filangieri per i sentimenti di condoglianza espressi dall'Accademia per la morte del prof. Riccardo Filangieri, già attivissimo cultore di scienze

paleografiche, archivistiche, di storia e di arti figurative e benemerito presidente generale della Società Nazionale di Scienze, Lettere ed Arti;

2) la Ministeriale 19 giugno 1959, relativa all'avvenuta approvazione della nomina del consocio Mario Salfi a vice-presidente dell'Accademia per l'anno 1959 e del socio Geremia D'Erasmo a segretario per il triennio 1959-1961;

3) la lettera 6 agosto 1959 della Presidenza del Consiglio dei Ministri, che dà notizia dell'avvenuta concessione — sui fondi dell'Ente Nazionale per la Cellulosa e la Carta riservati alle riviste di elevato valore culturale — di un contributo per la stampa del Rendiconto accademico relativo all'anno 1957;

4) la nuova richiesta di analogo contributo, presentata nello scorso ottobre, relativa alle pubblicazioni del 1958.

Fra le pubblicazioni recentemente pervenute in omaggio, è segnalato l'*Annuario dell'Istituto e Museo Zoologico dell'Università di Napoli* (vol. X, 1958), offerto dal socio Salfi.

Indi l'Accademia fissa il seguente calendario per le adunanze ordinarie dell'anno 1960: Gennaio 2, Febbraio 6, Marzo 5, Aprile 2, Maggio 7, Giugno 4, Novembre 5, Dicembre 3.

Su unanime proposta delle rispettive Commissioni, l'Accademia approva l'inserzione nel Rendiconto delle seguenti note presentate nell'adunanza del dì 6 giugno:

1) Liliana Jannelli e Vincenzo Vitagliano, *Crioscopia di sistemi binari*. Nota III. *Sistema fenilacetilene-benzene* (presentata dal compianto socio Beretta);

2) Aldo Raithel, *La trave continua a vincoli elastici* (presentata dal socio Franciosi);

3) Riccardo Sersale, *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale*. Nota V. *Analcime da vetro ricavato attraverso la fusione dell'Haüynofiro di Melfi* (presentata dal socio Malquori);

4) Riccardo Sersale, *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale*. Nota VI. *Analcimizzazione della pozzolana vesuviana* (presentata dal socio Malquori);

5) Rachele Scarpati, Giuseppe Del Re e Teresa Maone, *Reazioni dei cheteni*. Nota IV. *Sul meccanismo della reazione tra alcuni derivati chetenacetalici e il fenilisocianato* (presentata dal socio Nicolaus).

Il socio Malquori presenta, per il Rendiconto, una nota del prof. Riccardo Sersale, *Sulla natura zeolitica del tufo giallo della Gran Canaria*. — Il presidente nomina la Commissione Malquori, Scherillo e D'Erasmo perchè riferisca su questo lavoro in una successiva adunanza.

Il socio corrispondente Covello presenta due note destinate al medesimo periodico: una sua e del dott. Giuseppe Ciampa, dal titolo *Composizione dell'olio essenziale ricavato da Lavandula vera D.C. coltivata presso la Stazione Sperimentale per le Piante Officinali annessa all'Orto Botanico dell'Università di Napoli*; l'altra dei dottori Giuseppe Ciampa e Renato Paolillo, riguardante la *Distribuzione molecolare di alcuni campioni di polietilentereftalato*. — Per quest'ultima viene incaricata di riferire la Commissione costituita dai soci Covello, Giordani e Nicolaus.

Il socio corrispondente Nicolaus presenta una nota del dott. Giuseppe Narni e dello stesso prof. Rodolfo Alessandro Nicolaus *Sulla struttura della prodigiosina e di un pigmento prodigiosino-simile*.

Il socio Spampinato presenta una sua nota *Sul genere aritmetico di una superficie algebrica*.

Constatata la validità dell'adunanza, a norma dell'art. 12 dello Statuto e dell'art. 3 del Regolamento per la votazione a cariche sociali, il presidente invita i soci ordinari a procedere, secondo l'ordine del giorno, alla elezione del Vice-presidente per l'anno 1960.

Il segretario richiama gli articoli dello Statuto e del Regolamento relativi a tale votazione e distribuisce le schede agli aventi diritto. La votazione, fatta a scrutinio segreto, dà il risultato seguente:

Soci ordinari presenti e votanti, undici;

Giovanni Malquori, voti dieci;

Schede bianche, una.

Il presidente proclama eletto il socio Giovanni Malquori vice-presidente dell'Accademia di Scienze fisiche e matematiche per l'anno 1960, avvertendo che secondo il disposto dell'art. 15 dello Statuto la nomina sarà comunicata al Ministero della Pubblica Istruzione per la prescritta approvazione del Capo dello Stato.

Processo verbale dell'adunanza del dì 5 dicembre 1959.

Assistono all'adunanza il presidente Nobile, il segretario D'Erasmo, i soci ordinari residenti Catalano, Colamonico, Franchetta, Franciosi, Imbò, Malquori, Scherillo, Spampinato ed i corrispondenti Cennamo, Giangreco, Montalenti ed Orrù.

Scusano l'assenza i consoci Salfi, Covello e Penta.

Il segretario legge il processo verbale dell'adunanza 7 novembre, che è approvato.

Aprendo la seduta, il Presidente rivolge il suo commosso pensiero alla memoria del consocio Pierantoni, recentemente scomparso, ed annunziando che una degna commemorazione di Lui sarà tenuta in altra adunanza, prega il segretario di volerne intanto rievocare brevemente la serena nobile figura, tanto cara a tutti i colleghi.

Il segretario mette in rilievo quanto sia grave per l'Accademia la perdita subìta il 16 novembre scorso con la scomparsa di Umberto Pierantoni, socio corrispondente nella Sezione di Scienze Naturali dal dì 2 novembre 1912 e ordinario residente dal 10 marzo 1928. Attaccatissimo al Sodalizio, al quale volle riserbare fin dal 1900 la divulgazione delle sue più interessanti ricerche zoologiche e a cui diede più tardi numerose prove della sua zelante devozione, ricoprendovi per molti anni cariche molteplici (segretario generale dal 1935 al 1949, presidente di Classe nel 1953, tesoriere dal 1929 al 1935 e dal 1950 al 1951), Umberto Pierantoni è attualmente noto nel mondo scientifico internazionale per le sue numerose pubblicazioni (più di duecento), riguardanti la morfologia, la fisiologia, l'ecologia e la sistematica di numerosi tipi animali (Protozoi, Archianellidi, Oligocheti, Nematodi, Molluschi, Insetti, Tunicati ecc.), fra cui particolarmente interessanti gli studi sulla simbiosi fisiologica ereditaria, sull'azione delle luci monocromatiche sopra la vita e lo sviluppo degli animali, sulla digestione del legno e della cellulosa da parte delle termiti e di altri insetti ecc. Non solo alcune di tali ricerche, rivelatesi d'importanza capitale, hanno aperto alla scienza un nuovo campo d'indagine, trovando, in Italia e all'estero, successivo ampio sviluppo, ma procurarono all'autore riconoscimenti molteplici (fra cui basterà ricordare il Premio Reale dei Lincei destinatogli nel 1923 e il Premio Napoli per la biologia conferitogli nel 1955) e l'attribuzione di ambite nomine nei più importanti Sodalizi italiani e stranieri (Accademia dei Lincei, Accademia Pontificia delle Scienze, Accademia delle Scienze di Torino, Accademia Pontaniana, Accademia Leopoldina delle Scienze di Halle, ecc.). Ancor più largamente conosciuto e stimato tra le giovani generazioni per i suoi apprezzati trattati di Zoologia e di Biologia, altrettanti modelli di chiarezza, ordine e semplicità, Egli lascia vivissimo rimpianto, anche fuori dell'ambiente della Scienza e della Scuola, fra quanti ebbero la ventura di conoscerlo, per le sue doti di bontà, di saggezza, di gentilezza senza pari. L'Accademia, che in altra adunanza ne ricorderà degnamente la figura ed i meriti, è unanime nel rivolgere alla memoria dell'eminente Consocio un reverente ed affettuoso saluto.

Fra le pubblicazioni recentemente pervenute in omaggio sono segnalati i tre volumi

del trattato *Scienza delle costruzioni* del socio Vincenzo Franciosi ed una nota del consocio D'Erasmo *Sopra alcuni avanzi ittiolitici delle arenarie di Harrar.*

Il Presidente, a nome dell'Accademia, ringrazia i donatori.

Il socio Malquori, anche a nome dei colleghi Scherillo e D'Erasmo, riferisce sulla nota del prof. Riccardo Sersale, *Sulla natura zeolitica del tufo giallo della Gran Canaria*, proponendone l'accoglimento per la stampa nel Rendiconto.

Di uguale parere è la Commissione Covello, Giordani e Nicolaus nei riguardi della nota dei dottori Giuseppe Ciampa e Renato Paolillo, riguardanti la *Distribuzione molecolare di alcuni campioni di polietilentereftalato.*

Con due distinte votazioni l'Accademia approva all'unanimità la stampa delle due note predette.

Il socio Spampinato presenta, per il Rendiconto, una sua II nota *Sul genere aritmetico di una superficie algebrica.*

INDICE

G. D'Erasmo — Relazione sui lavori compiuti dall'Accademia delle Scienze fisiche e matematiche durante l'anno 1958 . . . . pag. 3

M. Picone — Su un problema di calcolo che concerne le vibrazioni molecolari » 11

R. Sersale — Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale. Nota I. Herschelite da vetro ricavato attraverso la fusione di roccia eminentemente sanidinica (*con 2 tavole*) . . . . » 15

M. Covello, G. Romano ed E. Piscopo — La *Withania somnifera* Dun. Nota I. Frazionamento cromatografico di costituenti basici . . . . . . » 23

M. Covello e M. L. Boisio — Variazione del potere amilolitico dell'orzo nel corso della germogliazione in rapporto alla presenza di biocatalizzatori nell'acqua di macerazione. Azione di alcuni aminoacidi. Nota III . . . » 36

M. Piattelli e R. A. Nicolaus — Sulla struttura della porfirina *a*. Nota I. . » 44

R. A. Nicolaus, R. Scarpati e C. Forino — Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota X. Ossidabilità degli acidi metilpirrolici . . . . » 51

G. Catalano — Storia dell'Orto Botanico di Napoli (Contributo ad una sintesi della Storia universale della Botanica) . . . . » 67

F. Penta — Contributo alla sistematica delle frane (*con 2 tavole*) . . . » 74

L. Massimilla, V. Betta e C. Della Rocca — Sull'efflusso di sistemi fluidizzati: solido-gas, attraverso fori di piccolo diametro . . . . . » 81

R. Sersale — Sulla natura zeolitica del tufo cosidetto « lionato » della regione vulcanica dei Colli Albani (*con 2 tavole*) . . . . » 110

R. Sersale — Analogie costituzionali fra il « trass » renano ed il tufo giallo napoletano (*con 2 tavole*) . . . . » 117

R. Scarpati e R. A. Nicolaus — Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota XI. Ossidabilità dell'acido 2,3,4-pirroltricarbonico in relazione a sistemi naturali a scheletro pirrolico . . . . » 126

R. A. Nicolaus, G. Narni, M. Piattelli e A. Vitale — Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota XII. Sintesi di acidi alchilpirrolici in relazione alla struttura di un pigmento prodigiosino-simile . . . . » 135

M. Piattelli e R. A. Nicolaus — Sulla struttura della porfirina *a*. Nota II. » 144

R. A. Nicolaus e R. Nicoletti — Una nuova sintesi della metossimaleinimmide . . . . » 148

R. Sersale — Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale. Nota II. Zeolitizzazione di ossidiane leucotefritiche artificiali (*con 3 tavole*) . . . . » 153

L. Jannelli — Cinetica delle reazioni lente. Influenza dei sostituenti sulla velocità di reazione. Acetilazione dell'alcool metilico . . . . . . » 166

T. Renzulli — Sulla determinazione dei carichi critici . . . . . . » 172

N. SPAMPINATO — Sulla rappresentazione finita di elementi differenziali dell'S_r complesso. Nota II . . . . pag. 186
C. FOTI — L'instabilità flesso-torsionale al di là dei limiti elastici di una trave appoggiata agli estremi con un carico concentrato in un punto generico . » 189
N. SPAMPINATO — Sui due ordini completi di una superficie dell'S_3 come ente bidimensionale di calotte piane e tridimensionale di E_1 . . . . . » 202
R. SERSALE — Sulla natura zeolitica del tufo « lionato ». Nota II. Risultati dell'esame di altri campioni provenienti dalla regione vulcanica dei Colli Albani (*con 4 tavole*) . . . . » 206
R. SERSALE — Sulla natura zeolitica del « peperino » romano (*con 3 tavole*) . » 222
L. MASSIMILLA e G. VOLPICELLI — Trasferimento di materia nella dispersione di getti di liquido in altro liquido più denso . . . . » 235
L. JANNELLI e P. GIORDANO ORSINI — Studio del sistema pirrolo-benzene. Comportamento crioscopico . . . . » 246
M. PIATTELLI — Sintesi dell'acido citopirrolico . . . . » 251
R. A. NICOLAUS, M. DUBINI e R. NICOLETTI — L'acido 3-(α-ossietil)-4 metil-2.5-pirroldicarbonico nell'ossidazione dell'ematoporfirina IX . . . . » 262
A. VITALE, M. PIATTELLI e R. A. NICOLAUS — Sugli acidi pirrolcarbonici. Nota XIII. Sulla preparazione dell'acido 2,3,4,5-pirroltetracarbonico . . » 267
G. MENDITTO — Contributo alla determinazione dei coefficienti elastici per archi ad asse ellittico . . . . » 272
M. COMO — La sezione a doppio T nella fase di completa plasticizzazione in presenza di sforzo normale, taglio e momento flettente . . . . . » 285
G. AUGUSTI — Le linee di influenza per distorsioni nel calcolo in fase elasto-plastica di strutture monodimensionali inflesse . . . . » 297
L. JANNELLI e P. GIORDANO ORSINI — Studio della associazione piridina-pirrolo » 321
R. SERSALE — Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale. Nota III. Analcimizzazione di ossidiane basaltiche artificiali (*con 2 tavole*) . . . . » 333
R. SERSALE — Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale. Nota IV. Analcimizzazione di materiali piroclastici, alcalitrachitici (*con 1 tavola*) . . . . » 345
R. SERSALE — Costituzione dei tufi verdi della regione flegrea (*con 3 tavole*) » 355
G. AQUARO — Un criterio di compattezza per insiemi di applicazioni non continue . . . . » 375
L. JANNELLI e V. VITAGLIANO — Crioscopia di sistemi binari. Nota III. Sistema fenilacetilene-benzene . . . . » 383
A. RAITHEL — La trave continua a vincoli elastici . . . . » 389
R. SERSALE — Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale. Nota V. Analcimizzazione di un'ossidiana artificiale ricavata attraverso la fusione dell'haüynofiro di Melfi (*con 2 tavole*) . . . . » 394
R. SCARPATI, G. DEL RE e T. MAONE — Reazioni dei cheteni. Nota IV. Sul meccanismo della reazione tra alcuni derivati chetenacetalici e il fenilisocianato . . . . » 405
R. SERSALE — Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale. Nota VI. Zeolitizzazione delle pomici e delle « pozzolane » del Vesuvio (*con 2 tavole*) . . . . » 423

R. Sersale — Analogie costituzionali fra il tufo giallo napoletano ed il tufo giallo della Gran Canaria (*con 2 tavole*) . . . . pag. 441

M. Covello e G. Ciampa — Composizione dell'olio essenziale ricavato da *Lavandula vera* D. C. coltivata presso la Stazione Sperimentale per le Piante Officinali annessa all'Orto Botanico dell'Università di Napoli . . » 453

G. Ciampa e R. Paolillo — Distribuzione molecolare di alcuni campioni di polietilentereftalato . . . . » 459

G. Narni e R. A. Nicolaus — Sulla struttura della prodigiosina e di un pigmento prodigiosino-simile . . . . » 471

N. Spampinato — Sul genere aritmetico di una superficie algebrica. Nota I. » 476

N. Spampinato — Sul genere aritmetico di una superficie algebrica. Nota II » 478

Processi verbali delle tornate accademiche dell'anno 1959 . . . . . » 481

Indice . . . . » 493